

Форма № Н-9.02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
 НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
 “КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО ”

Факультет електроніки
 Кафедра електронної інженерії

"На правах рукопису"

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

УДК 612.172.4

_____ В.І. Тимофєєв

“ ____ ” _____ 20__ р.

Магістерська дисертація

зі спеціальності 153 мікро- та наносистемна техніка

на тему «Дистанційне визначення параметрів конденсованих речовин»

Виконав: студент ІІ курсу, групи ДМ-91мп

Ткачук Іван Володимирович _____

(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

Науковий керівник проф. Лошицький П. П. _____

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Рецензент доц. каф. ЕПС, к.т.н., Вербицький Є.В _____

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)

(підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській дисертації немає
 запозичень з праць інших авторів без відповідних
 посилань.

Студент _____

(підпис)

Київ - 2020 року

Форма № Н-9.01
Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”

Факультет електроніки

Кафедра електронної інженерії

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

за освітньо-професійною програмою

Спеціальність 153 мікро- та наносистемна техніка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

_____ В. І. Тимофєєв

“ ____ ” _____ 20__ р.

З А В Д А Н Н Я

НА МАГІСТЕРСЬКУ ДИСЕРТАЦІЮ СТУДЕНТУ

Ткачуку Івану Володимировичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації «Дистанційне визначення параметрів конденсованих речовин»

Науковий керівник проф. Лошицький П. П.,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від 04.11.2020 № 11.

2. Строк подання студентом дисертації: 7 грудня 2020

3.Об'єкт дослідження : конденсовані середовища

4. Вихідні дані до роботи: сигнали дослідження суміші цукру та солі

5. Перелік питань, які потрібно розробити: 1.Загальні характеристики конденсованого тіла. 2.Методи дослідження конденсованих тіл. 3.Розробка методу аналізу конденсованих тіл. 4. Розробка стартап проекту.

6. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу: загальні характеристики конденсованого тіла, методи дослідження, графіки отриманих величин.

7. Консультанти розділів дисертації

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

8. Дата видачі завдання – 04 листопада 2020**КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН**

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Збір і аналіз літератури	04 – 15.11	
2	Розробка розділу 1	06 – 17.11	
3	Розробка розділу 2	17 – 21.11	
4	Розробка розділу 3	21 – 28.11	
5	Розробка стартап-проекту	28 – 30.11	
6	Оформлення пояснювальної записки	04.11 – 07.12	
7	Розробка презентації	11.12 – 20.12	

Студент _____
(підпис)

Ткачук І.В.
(прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____
(підпис)

Лошицький П.П.
(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка 122 с., 4 ч, 31 рис., 23 джерел

КОНДЕНСОВАНІ СЕРЕДОВИЩА, ДИФЕРЕНЦІАЛЬНА ТЕМПЕРАТУРА

Актуальність дипломної роботи полягає у відсутності універсального методу визначення характеристик та параметрів конденсованих середовищ. Метод дослідження може бути застосований в багатьох галузях промисловості, адже контроль якості виробництва завжди стоїть на першому плані.

Об'єктом розробки є розчини конденсованих речовин.

Мета – модифікація методу дослідження диференціального термічного аналізу та проведення дослідження розчинів задля перевірки працездатності запропонованого методу дослідження.

У першому розділі магістерської роботи було досліджено загальні характеристики конденсованих середовищ, зокрема їх фізичні та механічні властивості.

У другому розділі було розглянуто деякі методи дослідження конденсованих речовин.

У третьому розділі було описано теоретичну модель запропонованого методу, алгоритм та результати дослідження.

Четвертий розділ призначений дослідженню стартап проекту.

ABSTRACT

Explanatory note 122 p., 4 H, 31 fig., 23 Sources

CONDENSED MEDIA, DIFFERENTIAL TEMPERATURE

The relevance of the topic of the thesis the lack of a universal method for determining the characteristics of condensed environment. The research method can be applied in many industries, because quality control of production is always in the forefront.

The object of development is there are solutions of condensed substances.

The purpose is to modification of the method of research of the differential thermal analysis and carrying out of research of solutions for check of serviceability of the offered method of research.

In the first section of the master's thesis the general characteristics of condensed media, in particular their physical and mechanical properties, were investigated.

In the second section some methods of research of condensed substances were considered.

The third section described the theoretical model of the proposed method, algorithm and research results.

The fourth section is dedicated to the study of a startup project.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	8
1 ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНДЕНСОВАНОГО ТІЛА.....	11
1.1 Електричні характеристики конденсованих середовищ	23
1.1.1 Електропровідність	23
1.1.2 Поляризація	27
1.2.1 Механічні властивості рідин.....	30
1.2.2 Механічні властивості твердих тіл	37
2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНДЕНСОВАНИХ ТІЛ	47
2.1 Спектральний аналіз	47
2.1.1 Атомно-емісійний спектральний аналіз (АЕСА).....	49
2.1.2 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз (ААСА).....	51
2.2. Поляриметрія	54
2.4. Електрохімічні методи аналізу	56
2.4.1. Потенціометрія	57
2.4.2 Полярографія. Амперометрія	58
2.4.3 Кондуктометрія.	62
2.5 Термічний аналіз	63
2.5.1 Диференціально-термічний аналіз	64
2.5.2 Калориметрія	64
2.5.3 Термотитриметрія.....	65
Висновки до розділу 2	67
3 РОЗРОБКА МЕТОДУ ДИСТАНЦІЙНОГО АНАЛІЗУ КОНДЕНСОВАНИХ ТІЛ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ	68
3.1 Теоретичне обґрунтування	68
3.2 Методика експериментальних досліджень	71
3.3 Верифікація методики.....	77
3.4 Алгоритм розрахунку.....	79
3.5 Результати досліджень.....	82
Висновки до розділу 3	88
4 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ	89
Висновки до розділу 4	101

ВИСНОВКИ	103
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	104
ДОДАТОК А	106

ВСТУП

Сучасна кон'юнктура ринку пред'являє принципово нові вимоги до якості продукції, що випускається. Рішення задач підвищення якості виробів промисловості залежить не тільки від вдосконалення технологічних процесів, ступеня їх автоматизації і управління, а й від ефективності використовуваних методів аналізу і контролю якості. Ключем для вирішення поставлених задач та вдосконалення існуючих систем є дослідження характеристик речовин. Відповідно до різноманіття досліджуваних форм матерії фізику підрозділяють на ряд дисциплін, в тій чи іншій мірі пов'язаних один з одним. За критерієм фазового стану досліджуваних об'єктів розрізняють фізику твердих, рідких і газоподібних тіл, а також фізику плазми. З кінця ХХ ст. в якості самостійного розділу все частіше виділяють фізику конденсованого стану.

Лауреат Нобелівської премії Ж. І. Алфьоров вважав, що протягом кількох наступних десятиліть саме фізика конденсованого стану буде задавати тон як в теоретичних, так і в практичних напрямках. Ця область тісно пов'язана з хімією, матеріалознавством і нанотехнологіями, а також з атомною фізикою і біофізикою. Теоретична фізика конденсованого стану використовує важливі поняття і методи фізики елементарних частинок і ядерної фізики [1]. Основою цієї області науки є експериментальне та теоретичне дослідження природи кристалічних, аморфних, неорганічних і органічних речовин в твердому і рідкому станах і зміна їх фізичних властивостей при різних зовнішніх впливах.

Фізика конденсованих середовищ на даний момент знаходиться в найяскравішому періоді свого розквіту. Різноманітність систем і явищ, доступних для вивчення, робить фізику конденсованих середовищ найбільш активною областю сучасної фізики: третина всіх американських фізиків ідентифікують себе як фізики, які вивчають конденсовані середовища [1], а Відділ фізики конденсованих середовищ - найбільший підрозділ в Американському фізичному

товаристві [2]. Фундаментальні дослідження в зазначеній галузі науки і практичного використання технології часто тісно взаємопов'язані між собою, а результати експериментів є серією нових універсальних технологій, матеріалів і пристроїв, що в сучасному світі високих технологій відіграє незамінну ключову роль. В останні роки досліди в сфері фізики конденсованих середовищ, способи і технології вивчення все більш проникають в сусідні дисципліни, пов'язані з розвитком хімічних, біофізичних і геофізичних наук. На сьогоднішній день фізика конденсованих тіл активно розвивається і впроваджується в усі сфери людського життя.

Актуальним прикладним напрямком фізики конденсованого стану є рішення наступних завдань: створення надматеріалів, показники властивостей яких наближаються до теоретичних меж; розробка «розумних» матеріалів, що реагують на зміну умов експлуатації трансформацією структури і корекцією властивостей; розробка нових підходів до прогнозування властивостей матеріалів, що експлуатуються в фізичних полях; пошук нових принципів комп'ютерного моделювання матеріалів на базі фундаментальних фізичних теорій, а також дистанційна ідентифікація параметрів різноманітних речовин. Відсутність вирішення цих задач пов'язано з безліччю питань, які мають місце не тільки через складність отримання та визначенням, але й із безпосередньо аналізом критеріїв, за якими можна дізнатись вміст речовини та інші її параметри, а також зі шляхом отримання цих параметрів. При вирішенні цих завдань реалізується зв'язок фізики конденсованого стану та технічних наук [3].

Прямо зараз, в умовах пандемії covid-19 дуже і дуже високо стоїть питання визначення параметрів речовини або склад речовини в герметично закритій тарі. Це може бути необхідним для перевірки терміну придатності, оригінальності та якості ліків, препаратів чи продуктів харчування або інших речовин без втручання в їх герметичну тару. Вирішення цієї задачі може також допомогти в багатьох інших галузях зокрема в металургійній, хімічній промисловості, в пробах

біологічного походження, парфумерно-косметичних засобах, медичній діагностиці, у проведенні митних експертиз, археології тощо.

1 ЗАГАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОНДЕНСОВАНОГО ТІЛА

Обговорення загальних положень теорії ми почнемо з опису об'єкта, який в сучасній фізиці конденсованого стану прийнято називати неупорядкованою системою. Конденсований стан речовини (конденсована тіло) - поняття, що об'єднує тверді тіла і рідини в протиставленні їх газу. Атомні частки (атоми, молекули, іони) в конденсованому тілі пов'язані між собою. Середня енергії теплового руху частинок не достатня на розрив зв'язку, тому конденсована тіло зберігає свій об'єм. Мірою зв'язку атомних частинок служить теплота випаровування для рідини і теплота сублімації в твердому тілі. Перехід речовини з газоподібного в конденсована стан відбувається в результаті конденсації.

Речовина - вид матерії, що складається з елементарних частинок: електронів, протонів і нейтронів, маса спокою яких не дорівнює нулю. Взаємодія між частинками речовини здійснюється за допомогою фізичних полів. Фізичні поля - особлива форма матерії, фізичні системи, що володіють нескінченно великим числом ступенів свободи: поле тяжіння (гравітаційне поле), поле ядерних сил, електромагнітне поле. Кванти полів, що переносять електромагнітне, гравітаційне і ядерне взаємодії, є квазічастинки з цілочисельним спіном і на відміну від речовини з нульовою масою спокою.

У класичній фізиці речовина і поле протиставлялися один одному як два види матерії, у першого з яких структура дискретна, а у другого неперервна. Квантова теорія уявлення про подвійну корпускулярнохвильову природу мікрооб'єктів усунуло це протиставлення. Виявлення взаємозв'язку речовини і поля дозволило розділити категорії речовини і матерії, які протягом століть були тотожними поняттями у філософії і науці. Філософське значення залишилося за категорією матерії, а поняття речовини збереглося у фізиці і хімії [4].

У земних умовах відомі чотири стану речовини: тверді тіла, рідини, гази, плазма. Термодинаміка оперує поняттям фази - термодинамічно рівноважного стану речовини, що відрізняється за фізичними властивостями від інших можливих станів (інших фаз) цієї ж речовини. Фаза - більш загальне поняття, ніж індивідуальна речовина. Одна речовина може існувати у вигляді різних фаз, наприклад агрегатних станів і поліморфних модифікацій. Поліморфізм - здатність твердих речовин і рідких кристалів існувати в двох або декількох формах, що відрізняються кристалічною структурою і властивостями.

Газовий, рідкий або кристалічний стану речовини розрізняється закономірностями руху структурних частинок (атомів, молекул) і ступенем упорядкування структури. Різні кристалічні фази однієї і того ж речовини можуть відрізнятися один від одного структурою, електричними і магнітними властивостями, наприклад наявністю або відсутністю надпровідності, а також щільністю, модулем пружності, температурою плавлення і іншими властивостями. Рідкі фази різняться між собою концентрацією компонентів, наявністю або відсутністю надплинності, анізотропією механічних і електричних властивостей.

Будь-який зразок речовини являє собою термодинамічну систему (гомогенну або гетерогенну). Гомогенній системі, властивості якої постійні або змінюються в просторі безперервно, однофазні, тобто не мають внутрішніх поверхонь розділу. Гетерогенна система містить як мінімум дві фази. У гетерогенній системі фази розділені поверхнями розділу [5].

Одночасне існування термодинамічних фаз в багатофазній системі називають фазовою рівновагою. У рівновазі можуть знаходитися, наприклад, рідина зі своїм насиченим паром, дві незмішувані рідини, дві фази феромагнетика з різним напрямком осей легкого намагнічування, нормальна і надпровідна фази металу в зовнішньому магнітному полі і т. д. Перехід речовини з однієї фази в іншу при зміні зовнішніх умов - температури, тиску, магнітного або електричного поля і т. д. - називають фазовим переходом, або фазовим перетворенням

Фізика конденсованого стану - наука про будову, властивості та структуру конденсованих тіл і їх поверхонь, а також про стан активних фазових переходів та інших фізичних явищах. До числа останніх відносять теплові процеси, електромагнітні явища, гравітаційні, сильні і слабкі взаємодії. Їх вивчають на макрорівні в описових теоріях і на мікрорівні в статистичних теоріях безлічі частинок. Спільність закономірностей коливальних процесів в твердому тілі і рідині обумовлює плідність застосування до останніх теорії коливань і хвиль, в якій механічні, акустичні, електричні та оптичні коливання і хвилі розглядають з єдиної точки зору.

Говорячи про таку конденсовану систему, перш за все мають на увазі, що існує відносно жорсткий "каркас" (наприклад, положення рівноваги частинок в твердому тілі), на тлі якого реалізується динаміка більш швидких ступенів свободи (електрони провідності, збудження, коливання атомів та інші). Каркас не обов'язково є жорстким, але час його перебудови повинен бути великим в порівнянні з характерним часом швидких процесів ("миттєвий каркас" в рідині також може задовольняти цій вимозі). Невпорядкованість системи в тому сенсі, в якому це поняття вживається в фізиці конденсованого стану, пов'язана з аперіодичною випадковою структурою цього каркаса.

Існує ряд загальних закономірностей, притаманних усім неврегульованим системам. Перш за все, це властивості просторової однорідності в середньому і відсутність кореляцій між значеннями, що характеризують неупорядкованість випадкових параметрів (наприклад, випадкового потенціалу в рівнянні Шредінгера) в нескінченно віддалених одна від одної точках. Одним з найбільш важливих впливаючих звідси наслідків є самоусередненість питомих екстенсивних фізичних величин, який полягає в тому, що ці величини, будучи випадковими в кінцевій системі, перетворюються до певних не випадкових значень. Із зазначених вище властивостей слідує також деякі загальні твердження про структурі спектра квазі-частинок (існування справжніх кордонів спектра, густина дискретного спектра, критерій його існування, тобто локалізації станів, і т.д.).

Цей розділ має в основному ілюстративне призначення, так як число моделей, підходів і завдань в сучасній теорії неупорядкованих систем дуже велике.

Для того щоб краще зрозуміти вищесказане та мати більш ґрунтовне уявлення про конденсовані середовища можна уявити взаємне розташування частинок з яких вона складається. Для уявлення закономірностей, які з'являються при конденсації часток, поглянемо на макет, що ґрунтується на системі, що налічуватиме себе з абсолютно нестискуваних куль, які не можуть притягнутись одне до одного.

Уявимо, що макет системи складається із N нестискуваних куль радіуса R . Потенціал взаємодії подібних куль $U(r)$ (r – це дистанція між центрами куль) набуде вигляд нескінченно довгого сходинок (рисунок 1.1.) .

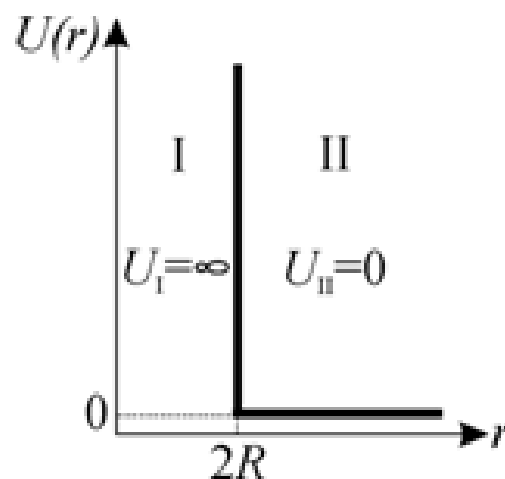


Рисунок 1.1 – Потенційна енергія двох нестискуваних куль, що не притягуються радіуса R

В першій області - I ($0 \leq r \leq R$) величина потенціалу взаємодії прямує до нескінченності, а в області II ($r > 2R$) величина потенціалу дорівнює нулю. Тобто взаємодія куль зводиться тільки до безкінченних сил відштовхування, що виникають при зіткненні куль.

Розмістимо безладно деяку кількість N куль в обсязі V і поглянемо на структуру системи залежно від деякого параметра, $p = \frac{V}{v_0}$ назад пропорційного концентрації частинок., де $v_0 = Nv = \frac{4}{3}\pi R^3 N$ – сума об'єму всіх куль, а v – обсяг однієї кулі. Велике значення параметра p ($p \rightarrow \infty$) умовно описує розчинений розчин частинок в порожнині, діаметр частинок в такому випадку більше їх середньої відстані один між одним. Це можна порівняти з макетом ідеального газу.

Наступний крок полягає у зменшуванні об'єму системи доти, поки кульки не почнуть зіштовхуватись одне з одним. В такому випадку їх середня відстань один між одним буде дорівнювати $r_{cp} = 2R$, і сили відштовхування припинять стиснення. При малих значеннях p побачимо розбавлений розчин порожнечі(вакууму) в конденсаті частинок. Таким чином конденсовану речовину можливо описати безперервною сіткою контактних, або, інакше кажучи, координаційних зв'язків, які проходять через весь об'єм системи. Такий стан описується значеннями $p \sim 1-3$ в залежності від форми частинок і координаційного номера n , який дорівнює числу сусідів, що оточують елемент системи.

Уявлення про макет “будови” газу і конденсованої системи можна отримати на прикладі двовимірних діаграм (рисунок 1.2), які побудовані для часток квадратної та круглих форм. “Структура” газу (рисунок 1.2, а) неупорядкована, в ній відсутні частинки що торкаються одне одного. Параметр p в такому випадку має велике значення, а координаційне число $n=0$. У випадку якщо в газі виникають молекули або тимчасові групи часток, тоді можна говорити про внутрішньо-молекулярних координаційних числах (наприклад, в молекулах водяної пари вони дорівнюють 1 і 2 відповідно для атомів водню і кисню). Але по при це міжмолекулярне координаційне число все ще лишається рівним нулю.

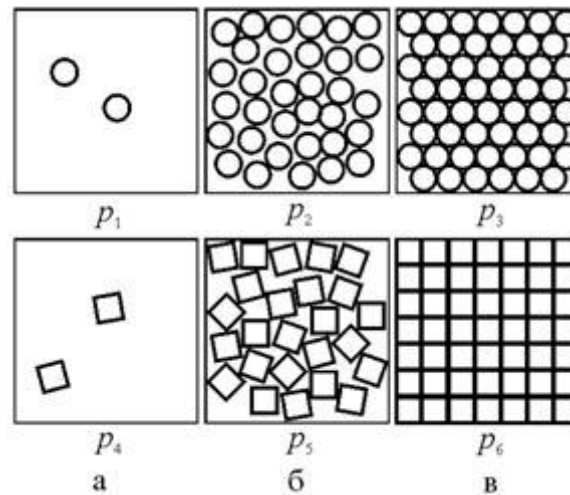


Рисунок 1.2 – Двовимірні діаграми систем круглих і квадратних частинок ($p_1 > p_2 > p_3$ і має мінімальне значення, рівне 1)

Така система може знаходитися у двох різних структурних станах: неупорядкованих (“рідина”, рисунок 1.2, б) і впорядкованих (“кристал”, рис. 1.2, в). У неупорядкованому стані координаційне число від частки до частки флюктує поблизу його середнього значення. Впорядкована структура має властивість періодичності. Тобто це означає що однакові або структурно еквівалентні частинки мають рівні координаційні числа $n_i = \text{const}$, де i – число родини структурно еквівалентних частинок.

Макетом тривимірної неупорядкованої системи може служити сипуче тіло (пісок, мука, крупа, тощо), які поклали в закриту посудину і ущільнили її. Якщо подіяти на дану посудину і струсити вміст посудини – обсяг порожнечі зменшується, і густина системи дещо зростає. Аналогічно (тобто при зниженні об’єму пустот) знижується об’єм більшості рідин при кристалізації, та виростає координаційне число. Збільшення об’єму, яке можна спостерігати при кристалізації деяких рідин (наприклад, води), пов’язане зі скороченням координаційного числа при переході рідина – кристал. Це пов’язано з утворенням в кристалі напрямлених зв’язків.

Структурний перехід від газу до рідини можливо провести неспинно, синхронним стиском по всьому об'єму газу. При вагомому ущільненні будь-якої системи частинок яких не можна стиснути виникає особливість, що обумовлена закономірністю в положенні сусідів, що знаходяться поблизу. Осередки таких часток будуть знаходитись один від одного на дистанціях, рівних близько діаметру часток. Ця структурна логіка, або кореляція, носить назву ближнього порядку. Кореляція в розташуванні перших сусідів приводить до кореляції в розташуванні другого ряду і наступних рядів сусідів. Проте декотрий розкид у умовному розташуванні частинок із ростом дистанції між ними гальмує ступінь кореляції при зростанні відстані від усякої частинки системи, прийнятої в якості початкової. Радіус області ближнього ладу, або радіус кореляції, зумовлює ступінь неупорядкованості структури. У рідинах і аморфних тілах цей радіус зазвичай становить кілька міжатомних відстаней [6].

Тісний порядок є яскравою прикметою конденсованої системи і відсутній в розрідженому газі. У газі, стиснутому до щільності рідини або скла, попри температурах вище критичної, все ж з'являється ближній порядок. Ближній порядок є плодом того що, частинки не зжимаються, тобто обумовленим силам відштовхування. Характеристикою неупорядкованою структури є функція поділу часток. Упорядкована система, відповідає деякому закону періодичності та має сильну кореляцію в розташуванні як близьких, так і будь яких віддалених частинок. Це властивість системи частинок називається далеким порядком. Конденсована система з дальнім порядком являє собою ідеальний кристал. У системі координат, зв'язаних з кристалічною ґраткою, можна точно вказати координати всіх її вузлових точок, положення яких визначає місцезнаходження елементів структури (атомів, молекул або груп атомів).

Імовірність розподілу вузлів періодичної структури описується δ -функцією, яка дорівнює нулю протягом всього свого об'єму, лиш у вузлових точок вона дорівнює одиниці. У випадку якщо прикласти через який-небудь елемент структури радіус-вектор, що переміщується як промінь прожектор, та зафіксувати

його положення тоді коли він зустріне інший вузол, тоді розтягнувши його в просторі, ми зможемо отримати безкінечну пряму з періодично розташованими вузлами. Щільність ймовірності уздовж вузлової прямої можна зобразити періодичною “гребінкою” з нескінченно тонких зубців з висотою. Довжина періоду буде залежати від напрямку вузловий прямої в структурі [3]

Враховуючи вищесказане неупорядковані системи в залежності від виду та ступеня безпорядку в будові їх каркаса можна розділити на два класи. До такого поділу ми природно прийдемо, якщо врахуємо, що ідеальний кристал, що складається в загальному випадку з різних атомів, характеризується як геометрична правильність положень всіх точок каркаса (тобто його трансляційна впорядкованість) та регулярність розташувань атомів різних видів, тобто композиційним порядком. Відповідно до першого класу віднесемо такі неупорядковані системи, в яких відсутня лише друга із зазначених двох симетрій. Найпростішим прикладом такої системи є неупорядкований твердий розчин заміщення. При цьому, якщо атоми речовини, що розчиняється істотно відрізняються від радіусів атомів речовини що розчиняє, то параметри решітки розчину можуть відрізнятися від параметрів решітки чистого розчинника (матриці).

Сказане в ще більшій мірі відноситься до випадку, коли дефектами, що приводять до неупорядкованості системи, є міжвузельні атоми або вакансії. В силу цього при побудові теоретичної моделі можна вважати, що у всіх подібних випадках є ідеальна (можливо, ефективна) кристалічна решітка, а неупорядкованість обумовлена тим, що вузли таких ґрат займають об'єкти, які можуть бути описані лише статистично (наприклад, атоми одного з двох компонентів). У цьому випадку говорять про безлад заміщення або композиційному безладді.

Другий клас неупорядкованих систем складають такі, в яких відсутня трансляційна симетрія каркаса, (дальній порядок в розташуванні частинок, що його

утворюють) хоча ближній порядок зазвичай має місце. Такий тип безпорядку характерний для аморфних, рідких і газоподібних середовищ, і його зазвичай називають структурним або топологічним. Необхідно зауважити, що в твердому тілі такий тип безпорядку реалізуватись не може тільки за рахунок деформації регулярної кристалічної решітки, тобто мати вигляд криволінійної і неізометричної "мережі", що можливо, лише з точковими дефектами.

Вимога безперервності такої "мережі" разом з умовою її просторової однорідності в середньому накладає в тривимірному випадку серйозні обмеження на характер її можливих деформацій. Тому в достатній мірі структурно неупорядкована система повинна містити дефекти, що порушують топологію криволінійної мережі і мають або одновимірний характер типу дислокаційних петель, або двовимірний тип поверхні розриву, що розмежовують ділянки такої мережі з різною орієнтацією. У більш загальній ситуації прикладом структурно неупорядкованою системи може служити випадкова щільна упаковки куль, запропонована спочатку Д. Берналом як модель структури простих рідин, а в даний момент широко використовується в якості структурної моделі великого класу аморфних систем металевих скла, що представляють собою отримані в результаті певних швидких процесів багатокомпонентних сплавів. Цей приклад показує також, що структурний безлад може поєднуватися з композиційним.

У одночасткову наближенні каркас з усіма його ступенями свободи замінюється статичним випадковим полем, в якому і рухається квазічастинка. Тому рівнянням, що описує цей рух, є рівняння Шредінгера

$$-\Delta\psi + U(r)\psi = E\psi \quad (1.1)$$

Де Δ – оператор Лапласа;

ψ – хвильова функція;

$U(r)$ – випадкова функція координати

E – певне дійсне число, яке інтерпретують, як енергію.

Стан речовини, що характеризується наявністю далекого порядку, називають упорядкованою фазою, а стан, в якому дальній порядок відсутній, - неупорядкованою фазою.

Розрізняють такі основні види упорядкування: координаційне, орієнтаційне і магнітне.

Орієнтаційний порядок характеризує порядок розташування частинок речовини в конденсованому тілі. У рідині ймовірність перебування атома в будь-якій точці з просторовою координатою r в середньому однакова, а її середня питома щільність $\rho_{\text{ср}}$ не залежить від r . Однак в рідині існує кореляція в розташуванні сусідніх атомів. Кореляційна функція, яку ми згадували вище, що описує відхилення $\delta\rho = \rho_{\text{ср}} - \rho$ в різних точках рідини, $\Phi(r - r') = \Phi(r - r') = \delta\rho(r) \delta\rho(r')$ відмінна від нуля при $|r - r'| < R_c$, де R_c - радіус кореляції. Таким чином, розташування атомів рідини на відстанях, менших R_c , відповідає критерію «ближньому координаційному порядку». Відхилення \square від $\square_{\text{ср}}$ називається параметром порядку.

При кристалізації виникає періодична просторова зміна ρ , так як атоми в кристалах займають положення у вузлах кристалічної решітки. Середня щільність $\rho_{\text{ср}}$ стає періодичною функцією координат. Це означає, що в кристалах має місце дальній координаційний порядок, тобто існує впорядкована фаза.

Високотемпературна фаза кристала є неупорядкованою. Перехід з неупорядкованою фази в впорядковану відбувається в результаті фазового переходу. Так, сплав, який містить рівні кількості Cu і Zn, при високих температурах є неупорядковану фазу. Вузли його кристалічної (кубічної) решітки зайняті з однаковою ймовірністю атомами Cu і Zn (рисунок 1.3 а). Середня питома щільність атомів Cu ($\rho_{\text{ср}}$) або атомів Zn ($\rho_{\text{ср}}$) не залежить від координат вузла.

При зниженні температури атоми Cu і Zn займають місця в вузлах решітки в визначеному порядку, в результаті чого утворюється впорядкована фаза

(рисунок 1.3, б). Якщо ввести параметр порядку $\eta(r) = \rho_{\text{cp}}(\text{Cu}) - \rho_{\text{cp}}(\text{Zn})$ то при високій температурі $\eta(r) = 0$ а при низькій $\eta(r) = \pm 1/2 (\rho_{\text{cp}}(\text{Cu}) - \rho_{\text{cp}}(\text{Zn}))$

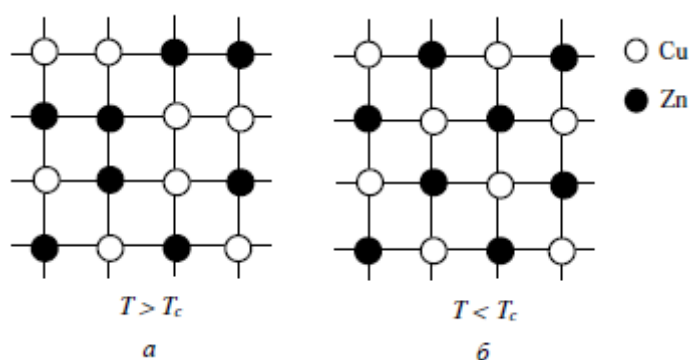


Рисунок 1.3 – Схема розташування атомів Cu і Zn в кубичній решітці сплаву Cu та Zn при високих (а) і низьких (б) температурах; T_c - температура фазового переходу.

Координаційне впорядкування в кристалах відбувається поступово. При $T < T_c$ параметр порядку $\eta = 0$ і в фазі немає далекого порядку, є лише ближній порядок. При зниженні температури до T_c параметр порядку поступово зростає, а радіус кореляції $R_c \rightarrow \infty$, тому ближній порядок перетворюється в дальній. При підвищенні температури впорядкованої фази відбувається зворотній процес: розупорядчуючий тепловий рух інтенсується, що при $T > T_c$ призводить до порушення кореляції в розташуванні атомів, тобто до втрати далекого порядку.

У рідини, що складається з анізотропних, але випадково орієнтованих молекул, може відбуватися фазовий перехід з ізотропного стану в анізотропний, в якому молекули мають переважну орієнтацію (наприклад, в рідких кристалах). Причиною такого орієнтаційного упорядкування є спонтанна поляризація молекул рідини, а параметром порядку цього стану служить константа анізотропії діелектричної проникності, що дорівнює нулю в ізотропній рідині і відмінна від нуля в рідкому кристалі.

Магнітне упорядочення полягає в тому, що магнітні моменти атомів орієнтовані в речовині при високих температурах безладно і незалежно при

зниженні температури упорядковуються. Нижче деякої температури (точки Кюрі) магнітні моменти можуть мати однаковий напрямок і орієнтацію (феромагнетик, або однаковий напрямок, але різні орієнтації (антиферомагнетик)). Параметром порядку в феромагнетиках є намагніченість.

Перераховані види упорядкування мають в якості параметра порядку класичні характеристики структури або властивостей речовини. Однак існує група упорядковуються конденсованих тіл, параметром порядку яких є хвильова функція всього зразка. Таке квантове упорядкування має місце в надтекучому стані рідкого гелію і в надпровідній фазі металів. Воно характеризується узгодженим просторовим квантуванням, коли хвильові функції частинок виявляються скорельованими у всьому зразку в цілому, а не є незалежними в різних точках зразка.

Параметр порядку визначають експериментально шляхом прямих вимірювань якої-небудь властивості речовини (наприклад, намагніченості або спонтанної поляризації) або шляхом оцінки структурних параметрів, наприклад кореляційного радіусу R_c речовини за даними рентгено-або нейтронографічних досліджень.

Впорядкованість конденсованих тіл обумовлює характерні топологічні властивості їх структури. Топологія - розділ математики, що вивчає властивості фігур, які не змінюються при будь-яких деформаціях, вироблених без розривів і склеювання. Подання структурних формул речовин у вигляді графів (граф - сукупність точок і пар цих точок, з'єднаних лініями) дозволяє користуватися досягненнями теорії графів - розділу математики, особливість якого - геометричний підхід до вивчення об'єктів. За допомогою теорії графів вдалося описати парціональну електронну щільність, зрушення в спектрах ядерно магнітного резонансу різних речовин, фізико-хімічні властивості атомів і молекул.

Структурна (геометрична) топологія сформувалася в 1960-х роках на основі робіт німецького хіміка Г. Шила (G. Schill). Методами структурної топології

аналізують молекулярні поліедри - молекули, які мають форму тетраедра, куба, додекаедра і т.д. Це стало базою для синтезу незвичайних молекул: геліценов - органічних молекул, що мають форму гвинтової поверхні; фулеренів - замкнутих сфероїдальних багатогранників вуглецю C₆₀ і C₇₀; з'єднань, що володіють так званими топологічними зв'язком, тобто механічним зв'язком між фрагментами молекули, яка визначається не хімічним взаємодією атомів, а специфічним просторовим розташуванням її фрагментів.

Топологічний аналіз дефектів структури речовини дозволяє простими засобами виявляти її якісні особливості, які є основою для нестандартного опису конденсованих середовищ.

1.1 Електричні характеристики конденсованих середовищ

Основними електричними властивостями конденсованих середовищ є електропровідність і поляризація. Залежно від цього, поляризація або електропровідність визначають електричні властивості середовища, застосовується розподіл речовин на діелектрики і провідники [7]

1.1.1 Електропровідність

Електропровідність (електрична провідність, провідність) - здатність речовини пропускати електричний струм під дією електричного поля, а також фізична величина, що кількісно характеризує цю здатність. Провідники завжди містять вільні (або квазівільні) носії заряду - електрони і або іони, спрямований рух

яких і є електричний струм. Електропровідність більшості провідників і напівпровідників зумовлена наявністю в них вільних електронів (електронна провідність). Іонна провідність властива електролітам [8]

Рух носіїв заряду відбувається під дією електричного (в загальному випадку електромагнітного) поля, яке є одним з видів фізичних полів.

Згідно з концепцією Фарадея і Максвелла взаємодіючі частинки створюють в кожній точці навколишнього простору особливий стан - поле сил, що діють на інші частинки, що поміщаються в яку-небудь точку цього простору. Відповідно до теорії відносності, швидкість поширення будь-якої взаємодії не може перевищити швидкість світла у вакуумі.

Фізичні поля не тільки здійснюють взаємодію між частинками. Можуть існувати також вільні фізичні поля незалежно від створених ними часток (наприклад, електромагнітні хвилі). Досвід показав, що енергія і імпульс поля змінюються дискретним чином, тобто переносниками кожного фізичного поля є певні частки (наприклад, електромагнітного поля - фотони, гравітаційного - гравітон). У квантовій механіці доводиться, що систему взаємодіючих частинок можна описати за допомогою деякого квантового поля.

Таким чином, не тільки кожному фізичному полю відповідають певні частки, але, і навпаки, всім відомим часткам відповідають квантовані поля. Цей факт є одним з проявів корпускулярно-хвильового дуалізму матерії [4].

Електричне поле - векторне поле, що визначає силовий вплив на заряджені частинки, що не залежить від їх швидкостей. Електричне поле є однією з компонентів електромагнітного поля. Векторною характеристикою електричного поля є напруженість E - сила, що діє на одиничний електричний заряд, що знаходиться в спокої (в даній системі відліку). Іноді замість напруженості електричного поля говорять просто «електричне поле» [9].

Електричний струм - спрямоване рух носіїв електричних зарядів (електронів, іонів, дірок). Інтегральною характеристикою електричного струму є сила струму I , що визначається як потік вектора щільності струму j через заданий площину ΔS :

Сила електричного струму залежить від прикладеної до провідника різниці потенціалів, яка визначає напруженість електричного поля E всередині провідника. Для ізотропного провідника постійного перетину $E = -U / L$, де L - довжина провідника; U - різниця потенціалів. Щільність струму j залежить від значення E в даній точці і в ізотропних провідниках збігається з E у напрямку. Ця залежність виражається законом Ома:

$$j = \gamma E, \quad (1.2)$$

де j - щільність струму;

γ - електропровідність яка не залежить від E ;

E – напруженість електричного поля.

В системі СІ γ вимірюється в $\text{Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$ або $\text{См} / \text{м}$ (в літературі часто використовують також $\text{Ом}^{-1} / \text{см}^{-1}$). Величина, зворотна γ , називається питомим електричним опором: $\rho = 1 / \gamma$. У загальному випадку (наприклад, в анізотропних кристалах) залежність j від E нелінійна і γ залежить від E . В цьому випадку вводять поняття диференціальної електропровідності $\gamma = dj/dE$, де γ є тензором другого порядку.

Під дією зовнішнього електричного поля E носії заряду в речовині рухаються в напрямку силових ліній поля. Відношення середньої швидкості носіїв (так звана дрейфова швидкість v_d) до напруженості E характеризує рухливість носія $i = v_d / E$. Загальна формула, що виражає зв'язок електропровідності γ з фізичними величинами, що характеризують носії заряду в речовині, в найпростішому вигляді виглядає так:

$$\gamma = nq\mu, \quad (1.3)$$

де n - концентрація носіїв в речовині;

q - заряд носіїв.

Якщо в речовині присутній одночасно і кількість різних видів носіїв, то

$$i = \frac{j_{np}}{E} \sum_i n_i q_i u_i, \quad (1.4)$$

де j_{np} - щільність струму провідності.

Залежно від величини γ все речовини діляться на провідники ($\gamma > 10^6 \times 10^6 \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$), діелектрики ($\gamma < 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$) і напівпровідники з проміжними значеннями γ .

Цей поділ значною мірою умовний, оскільки електропровідність змінюється в широких межах при зміні стану речовини (кристалічної структури, наявності дефектів і зовнішніх впливів). Так, наприклад в сильних електричних полях діелектрики стають провідниками.

Провідники - речовини, що добре проводять електричний струм, тобто володіють високою електропровідністю. До провідників відносять метали, електроліти та плазму. В металах носіями заряду є квазівільні електрони провідності, в електролітах - позитивні і негативні іони, в плазмі - вільні електрони і іони. Метали і вуглець (в провідній модифікації) іноді називають провідниками 1-го роду, електроліти - провідниками 2-го роду. Питома електропровідність металів при кімнатній температурі $\sim 10^6 - 10^8 \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$. Електропровідність металів сильно залежить від температури.

Носіями заряду в металах є електрони провідності, що володіють високою рухливістю. Згідно квантово-механічним уявленням, в ідеальному кристалі електрони провідності за відсутності теплових коливань не зустрічають опору на своєму шляху. Існування у металів електричного опору - результат порушення періодичності кристалічної решітки. Ці порушення пов'язані як з тепловим рухом атомів, так і з наявністю дефектів в кристалах - домішкових атомів, вакансій,

дислокацій та ін. На коливаннях атомів і на дефектах відбувається розсіювання електронів. Мірою розсіювання служить пробіг або довжина одного вільного пробігу електронів - середня відстань між двома послідовними зіткненнями електронів з дефектами.

Електроліти - рідкі або тверді речовини, що володіють іонною провідністю (провідники 2-го роду). Деякі електроліти виявляють змішану електропровідність - електронно-іонну (наприклад, розчини лужних металів в рідкому аміаку).

До рідких електролітів відносять розплави солей (іонні рідини), водні та неводні розчини солей, підстав і кислот.

Тверді електроліти - це іонні кристали з дефектами кристалічної структури та іонні суперпровідники.

До іонним провідникам, якими є електроліти, застосуємо закон Ома. Питома електропровідність електролітів значно нижче, ніж електронних провідників і становить зазвичай від 10^{-2} до $10^2 \text{ Ом}^{-1} \times \text{м}^{-1}$.

1.1.2 Поляризація

Поляризація - одне з фундаментальних властивостей діелектриків, що полягає в порушенні статистично рівноважного розподілу в речовині заряджених частинок і появі відмінного від нуля результуючого електричного моменту. Діелектрик може поляризуватися під впливом електричного поля або володіти спонтанною поляризацією.

Розрізняють макроскопічну і мікроскопічну характеристики поляризації. Мікроскопічною характеристикою є здатність до поляризації частки (наприклад, атома або молекули), що визначає електричний момент, який набуває частинка в

електричному полі. До числа макроскопічних параметрів, що характеризують сукупність великого числа атомів, відносять поляризованність діелектрика і відносну діелектричну проникність.

Поляризованність P (поляризація, або вектор поляризації, або інтенсивність поляризації) - це величина, що кількісно характеризує явище поляризації, що дорівнює межі відносини електричного дипольного моменту деякого об'єму речовини до цього обсягу, коли останній прямує до нуля. Поляризованність в переважній більшості випадків (у так званих лінійних діелектриків) прямо пропорційна напруженості електричного поля в даній точці діелектрика:

$$P = \epsilon_0 \chi E, \quad (1.5)$$

де $\epsilon_0 = 8,854 \text{ Ф/м}$ - електрична постійна;

χ - діелектрична сприйнятливість (безрозмірний параметр).

Добуток $\epsilon_0 \chi$ (абсолютна діелектрична сприйнятливість) характеризує здатність діелектрика поляризуватися, є скалярною величиною для ізотропного речовини і тензорною для анізотропного. У нелінійних («активних») діелектриків, для яких характерна доменна поляризація (наприклад, у сегнетоелектриків) пропорційності між векторами P і E немає.

Іноді замість вектора P використовують вектор електричної індукції D (електричне зміщення):

$$D = \epsilon_0 E + P, \quad (1.6)$$

де $\epsilon_0 = 8,854 \text{ Ф/м}$ - електрична постійна;

E - напруженість електричного поля;

P – вектор поляризованості.

Кількісно здатність речовини до поляризації оцінюють його відносною діелектричною проникністю ϵ (слово «відносна» в назві цього терміна для стислості

опускають), що зв'язує вектори електричного зміщення і напруженості поля співвідношенням $D = \epsilon_0 \epsilon E$. Зіставлення цього виразу з (1.5) та (1.6) дає зв'язок між діелектричної проникністю і діелектричної сприйнятливістю: $\epsilon = 1 + \chi$. Величина χ для будь-якої речовини, крім вакууму, позитивна. Для вакууму $\chi = 0$, отже, $\epsilon = 1$. Величини ϵ і χ - основні характеристики діелектриків.

У змінних електричних полях поляризація діелектрика не встигає слідувати за полем і між коливаннями векторів P і E з'являється різниця фаз δ . В цьому випадку діелектричну проникність представляють комплексною величиною $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, де $i = \sqrt{-1}$, а ϵ' і ϵ'' залежать від частоти змінного електричного поля. Абсолютна величина $|\epsilon| = \sqrt{(\epsilon')^2 + (\epsilon'')^2}$, де ϵ' - визначає амплітуду коливань вектора індукції D , а відношення ϵ'' / ϵ' - діелектричні втрати. Діелектричні втрати характеризують розсіювання (дисипації) енергії, яка виділяється в діелектрику в вигляді теплоти при прикладенні до нього змінного електричного поля. Мірою діелектричних втрат служить $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$. Так само як і ϵ , $\tan \delta$ є макроскопічною характеристикою діелектрика.

Мікроскопічною характеристикою поляризації (поляризованість) - пов'язує електричний момент частинки μ , індукований чинним на неї електричним полем, і напруженість цього поля:

$$\mu = \alpha E', \quad (1.7)$$

де α - поляризованість, $\text{Ф} \times \text{м}^2$; E' - напруженість внутрішнього поля в зразку, яка, не дорівнює напруженості E зовнішнього поля, що залежить від прикладеної напруги, товщини діелектричного зразка і форми поля.

Сукупність частинок діелектрика, здатних зміщуватися або орієнтуватися під дією зовнішнього електричного поля, можна розділити на два види: пружно (сильно) пов'язані і слабо пов'язані. Зміщення пружно пов'язаної частки з положення рівноваги, біля яких вона здійснює теплові коливання, перешкоджає квазіпружна сила. Остання виникає під дією зовнішнього електричного поля, що

обумовлює зміщення електронної оболонки і ядра в атомах, атомів в молекулах, заряджених іонів в кристалах, дипольних молекул в молекулярних кристалах.

Слабо пов'язані частинки мають кілька положень рівноваги, в кожному з яких вони можуть знаходитися з певною ймовірністю. Частота переходу частки з одного положення в інше визначається висотою потенційного бар'єра між рівноважними станами і температурою діелектрика. При накладенні зовнішнього електричного поля змінюються енергія частинок і ймовірність їх перебування в рівноважних станах. В результаті з'являється асиметрія в розподілі заряджених частинок, тобто діелектрик поляризується. Основну роль в цьому процесі відіграє тепловий рух структурних одиниць речовини, яке, з одного боку, сприяє переміщенню (орієнтації) заряджених частинок, з іншого - перешкоджає їх повного поділу або локальної орієнтації.

Відповідно до цих уявлень поляризацію поділяють на два типи - пружну і релаксаційну (в залежності від того, на яку відстань зміщуються частки) і на кілька видів (в залежності від того, які частки зміщуються).

1.2 Механічні характеристики конденсованих середовищ

1.2.1 Механічні властивості рідин

Рідинам притаманні деякі риси твердого тіла (зберігає свій об'єм, утворює поверхню, володіє певною міцністю при розтягуванні) і газу (приймає форму посудини, в якому знаходиться). У той же час вона має низку тільки їй властивих особливостей.

Критерієм, за яким визначають фазовий стан речовини, служить величина δ (T, p) - відношення середньої потенційної енергії взаємодії молекул до їх середньої кінетичної енергії, залежне від температури T і тиску p . Для твердих тіл це

відношення значно більше одиниці, для газів - значно менше, для рідин $\delta(T, p) \sim \sim 1$. Це означає, що інтенсивності упорядковувачу структуру рідини міжмолекулярних взаємодій і розупорядуючого теплового руху молекул мають порівнянні значення. Цим визначається специфічність рідкого стану речовини.

Молекули рідини взаємодіють, здійснюючи коливально-обертальні рухи. При коливаннях змінюються моменти інерції молекули, тому її обертальні рівні енергії відрізняються від рівнів «жорсткої» молекули з нерухомими атомними ядрами. У рідини як конденсованому середовищі атомні частки (атоми, молекули, іони) досить міцно пов'язані між собою. Середньої енергії теплового руху частинок не вистачає для розриву зв'язку, тому рідина зберігає свій об'єм. Мірою зв'язку частинок рідини служить теплота випаровування (пароутворення). Чим сильніші зв'язки між частинками рідини, тим вище величина питомої теплоти пароутворення.

Рідина має більш «пухку» структуру, ніж тверде тіло: в ній є «вільні об'єми», що надаються кожній молекулі її сусідами. Завдяки цьому молекули можуть переміщатися, залишаючи рівноважний стан і займаючи один з сусідніх «вільних об'ємів». Згідно кінетичної теорії Я.І. Френкеля, механізм теплового руху частинок рідини наступний. Молекула коливається біля положення рівноваги.

Під дією теплових флуктуацій (флуктуація - випадкове відхилення фізичних величин від їхніх середніх значень) вона переміщається в «вільний об'єм» на відстань близько свого розміру.

Найшвидші молекули можуть вириватися з рідини, обумовлюючи її випаровування. Час перебування молекули в положенні рівноваги між двома стрибками

$$\tau \approx \tau_0 \exp(W / kT), \quad (1.8)$$

де $\tau_0 \approx 10^{-12}$ с - середній період коливань молекул;

W - енергія активації;

T - температура;

k - постійна Больцмана.

На рисунку 1.3, показаний графік потенційної енергії взаємодії молекули рідини з двома сусідніми молекулами, розташованими на одній прямій на однакових відстанях зліва і праворуч від неї. Пунктирні лінії відповідають залежностям енергії взаємодії молекули від відстані до кожної з сусідніх. Суцільна лінія є графіком сумарної взаємодії молекули з сусідами. Він має вигляд кривої з мінімумом, що свідчить про існування потенційної ями, в якій молекула рідини коливається біля положення рівноваги.

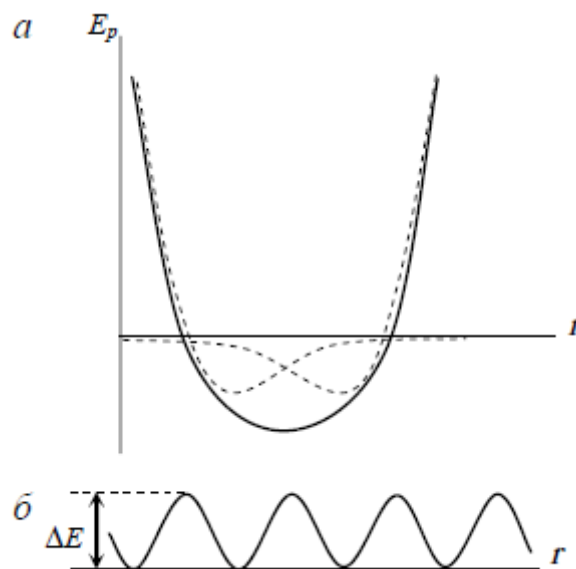


Рисунок 1.4 – Потенційна енергія взаємодії дії молекул в рідині

Сукупність молекул характеризується хвилеподібною потенційною кривою (рис. 1.4, б). Глибина потенційних ям ΔE більше середньої кінетичної енергії $kT / 2$, що припадає на одну ступінь свободи молекули.

Тому кожна молекула перебуває в потенційній ямі біля свого положення рівноваги. Однак для рідини енергія $kT / 2$ не набагато менше глибини ями ΔE . Завдяки тепловим флуктуацій кінетична енергія молекули може зрости настільки,

що вона «вискочить» з потенційної ями і займе нове місце в «вільному обсязі» рідини між іншою парою молекул.

Наочним експериментальним підтвердженням уявлень молекулярно-кінетичної теорії про хаотичний тепловий рух атомів і молекул рідини служить броунівський рух - безладне переміщення малих часток, під дією ударів її молекул. Броунівські частинки розміром $d \leq 1$ мкм здійснюють невпорядковані рухи, описуючи складні траєкторії. Інтенсивність броунівського руху зростає з ростом температури, зменшенням в'язкості рідини і розмірів частинок. Причина броунівського руху - флуктуації тиску, що виникають внаслідок теплового руху молекул рідини і некомпенсованих імпульсів від зіткнення молекул з броунівською часткою. Якщо час τ спостереження за броунівською часткою такий великий, що сили, що діють на неї з боку молекул, багато разів змінюють свій напрямок, поступальний броунівський рух підпорядковується закону Ейнштейна:

$$\overline{\Delta x^2} = 2D\tau \quad (1.9)$$

де $\overline{\Delta x^2}$ - проекція зміщення броунівської частинки на якусь вісь;

D - коефіцієнт дифузії частки.

Обертальний броунівський рух - безладне обертання броунівської частинки під дією ударів молекул рідини:

$$\overline{\Delta \varphi^2} = 2D_{об}\tau \quad (1.10)$$

де $\overline{\Delta \varphi^2}$ - середній квадратичний кутовий зсув частки;

$D_{об}$ - коефіцієнт дифузії обертального броунівського руху.

Якщо на рідину діє змінна сила, період зміни якої набагато менше часу знаходження молекули в положенні рівноваги між двома стрибками, механізм текучості не встигає проявитися. У цьому випадку рідина виявляє пружність, демонструючи не тільки деформації типу стиснення-розтягування, але і зсувні пружні деформації. Дія значних за величиною сил протягом дуже короткого часу може привести до порушень суцільності рідини, що має вигляд розривів. Якщо період дії змінної сили набагато більше часу знаходження молекули в положенні рівноваги між двома стрибками, рідина тече. Подібні явища, пов'язані з пружністю і міцністю рідини, експериментально зареєстровані і добре вивчені. Їх реалізують в амортизаторах і демпферах - пристроях для пом'якшення ударів, заспокоєння або запобігання механічних коливань ланок машин і споруд з метою захисту від струсів і великих навантажень шляхом поглинання енергії.

Зазвичай пружні деформації в рідини відбуваються адіабатичні, тобто рідина не отримує теплоти ззовні і не віддає її. Це викликано, по-перше, тим, що теплопровідність рідин мала (за винятком рідких металів), і, по-друге, тим, що швидкопротікаючі процеси вважають у фізиці конденсованого стану адіабатичними навіть при відсутності теплоізолюючої оболонки, що виключає можливість теплообміну знаходиться всередині рідини з зовнішнім середовищем.

Рідина може витримувати дуже великі (близько десятків МПа) розтягуючої напруги, не відчуваючи розриву, якщо ці напруги викликані всебічним негативним тиском, що виключає можливість текучості. Такий напружений стан створюється, наприклад, в рідини, яка повністю заповнює посудину, в процесі його охолодження, якщо посудина зроблений з матеріалу, що має менший коефіцієнт розширення, ніж рідина.

Механічні властивості рідини описуються законами збереження числа частинок, імпульсу і енергії. Закони збереження - фізичні закономірності, згідно з

якими чисельні значення деяких фізичних величин не змінюються з часом в певному класі процесів.

Записані для рідини в локальній формі, вони представляють собою систему рівнянь в приватних похідних - рівнянь гідродинаміки. Гідродинаміка - розділ гідромеханіки, предметом якого є рух нестискуваних рідин і їх взаємодію з твердими тілами або поверхнями розділу з іншою рідиною (газом). Гідромеханіка - розділ механіки, в якому вивчається рух і рівновагу практично нестискуваних рідин, відповідно підрозділяється на гідродинаміку і гідростатику.

У систему рівнянь гідродинаміки нестискуваної рідини ($\rho = \text{const}$) входять:

рівняння нерозривності, що виражає закон збереження маси для рідини, що рухається:

$$\text{div } v = \frac{dv_x}{dx} + \frac{dv_y}{dy} + \frac{dv_z}{dz} = 0, \quad (1.11)$$

де v – вектор швидкості руху рідини;

рівняння Нав'є-Стокса – диференціальні рівняння руху в'язкої рідини:

$$\frac{dv}{dt} = F - \frac{1}{\rho} \text{grad } p + \mu \nabla^2 v, \quad (1.12)$$

де v – вектор швидкості руху рідини;

F – об'ємна сила або вектор зовнішніх дій, діючих на весь об'єм рідини;

t – час;

ρ – густина;

p – тиск;

μ – кінематична в'язкість.

Шукані параметри v і p в загальному випадку є функцією чотирьох незалежних змінних - координат x, y, z і часу t (змінні Ейлера). Для вирішення цих рівнянь необхідно задати початкові і граничні умови. Початкові умови визначають

область, зайняту рідиною, і стан її руху в початковий момент часу ($t = 0$). Граничні умови залежать від того, які межі рідкого тіла. Сильні міжмолекулярні взаємодії в рідині обумовлюють існування поверхневого натягу на границі з будь-яким іншим середовищем.

Вплив поверхневого натягу на рівновагу і переміщення вільної поверхні рідини, кордонів рідини з твердими тілами і з іншими рідинами, що не змішуються відноситься до області капілярних явищ. В контакті рідини з нерухомою твердою стінкою частки в'язкої рідини «прилипають» до стінки. Граничним умовою є звернення в нуль всіх складових швидкості частинки, що стосуються стінки.

В ідеальній рідині, яка не має в'язкості, в нуль звертається тільки складова швидкості $v_n = 0$, спрямована по нормалі до стінки (умова «непротікання»). На кордоні рідини з вакуумом або газом гранична умова: $p(x, y, z, t) = \text{const} = p_a$, де p_a - тиск навколишнього середовища.

Система рівнянь (1.12) і (1.11) вирішується тільки при спрощуючих припущеннях. За відсутності в'язкості (ідеальна рідина, $\mu = 0$) вона зводиться до рівнянь гідродинаміки Ейлера - диференціальних рівнянь руху ідеальної рідини в змінних Ейлера. При вирішенні задач гідродинаміки до рівнянь Ейлера приєднують рівняння нерозривності рідини в змінних Ейлера.

До спрощення системи рівнянь гідродинаміки приводить також зменшення кількості незалежних змінних до трьох (x, y, z або x, y, t), двох (x, y або x, t) або до однієї (x). Якщо рух рідини не залежить від часу ($dv/dt = 0$), воно називається сталим, або стаціонарним. Для потенційного течії, коли швидкість руху рідини $v = \text{grad } \phi$, де ϕ - потенціал швидкості. Розвиток обчислювальних методів з використанням комп'ютерів дозволило вирішити ряд завдань про рух в'язкої рідини, тобто отримати деякі рішення рівнянь без спрощують припущень.

Розділами гідродинаміки як складової частини гідромеханіки є теорії: руху тіл в рідині, фільтрації, хвильових рухів в рідині (припливів), кавітації. Рух електропровідних рідин в магнітних полях вивчає магнітна гідродинаміка. Методи

гідродинаміки дозволяють вирішувати завдання гідравліки, гідрології, гідротехніки, а також розрахунку гідротурбін, насосів, трубопроводів.

1.2.2 Механічні властивості твердих тіл

Параметри механічних властивостей твердих тіл визначають в процесі випробування зразків - тіл кінцевих розмірів, що мають спеціальну форму і регламентовані стандартами параметри поверхні.

Основним мірою механічної взаємодії конденсованих тіл є сила - векторна величина, яка характеризується чисельним значенням, напрямком і точкою докладання в кожен момент часу.

Напруження - внутрішні сили, що виникають в зразку, при додатку до нього зовнішніх сил або під впливом інших впливів. Розглянемо компоненти напруження, що діє в точці твердого тіла, щодо взаємно перпендикулярних осей x_1 , x_2 , x_3 . Вектор напруги, який спрямований уздовж осі x_1 по нормалі до елементарного майданчика твердого тіла, в проекціях на осі координат x_1 , x_2 , x_3 позначають за допомогою компонентів σ_{11} , σ_{12} , σ_{13} . Для елементарних майданчиків, перпендикулярних осях x_2 і x_3 , компоненти цього вектора позначають σ_{21} , σ_{22} , σ_{23} і σ_{31} , σ_{32} , σ_{33} . Компоненти розглянутого вектора σ_{11} , σ_{22} , σ_{33} - називають нормальними, а компоненти $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, $\sigma_{23} = \sigma_{32}$, $\sigma_{31} = \sigma_{13}$ - дотичними. Шість компонентів σ_{ij} ($i, j = 1, 2, 3$) утворюють тензор напружень, який повністю визначає напружений стан твердого тіла в даній точці. Якщо відомі σ_{ij} як функції координат, то вони визначають напружений стан всього твердого тіла. Якщо σ_{ij} не залежить від координат точки, напружений стан твердого тіла називають однорідним.

Напруження в твердому тілі, що знаходиться в однорідному напруженому стані, обчислюють через величини діючих на тіло зовнішніх сил. Напруження в твердому тілі, що знаходиться в неоднорідному напруженому стані, оцінюють побічно по ефектах їх дії, наприклад за ефектом п'єзоелектричного ефекту тощо.

Деформування - зміна відносного розташування частинок в твердому тілі під дією напруження. Найбільш прості його види - розтягнення, стиснення, вигин, крутіння, зрушення. Деформація - зміна форми і / або розмірів зразка в результаті деформування. Деформацію найчастіше оцінюють безрозмірною величиною - відносним зміною довжини, стріли прогину, кута закручування або зсуву зразка. Для опису деформування тіл довільної форми використовують тензор деформацій, в систему якого входять відносні подовження елементарного об'єму тіла в напрямках осей координат і кути зсуву між ними.

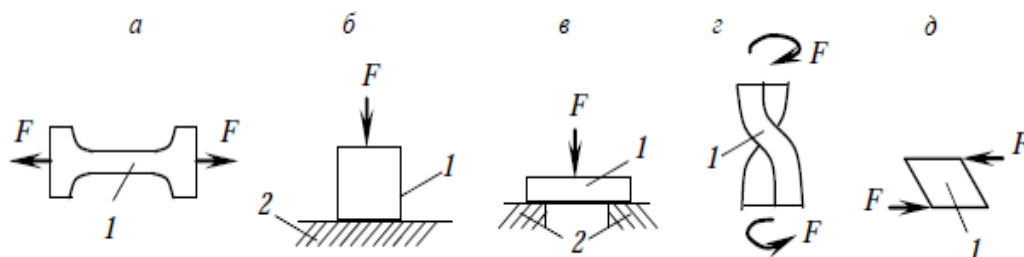


Рисунок 1.5 – Найпростіші схеми деформування твердих тіл: а – розтягнення, б - стиснення, в - вигин; г – кручення, д - зрушення; 1 – зразок, 2 – опора, F - зовнішня сила

Механічні властивості не є фізичними константами речовини, з якого складається тверде тіло. Вони істотно залежать від форми, розмірів і стану поверхні зразків, а також від умов і режимів випробування - швидкості навантаження (тобто швидкості прикладання сили до зразка), температури, тиску, впливу середовищ на зразок і інших. Для того щоб зіставити механічні властивості твердих тіл, що мають різну природу, випробування проводять при нескладних, легко відтворюваних схемах прикладання зовнішніх сил до зразка. Найчастіше метою випробувань є

знаходження зв'язку між величиною механічного навантаження і деформацією зразка.

Трибологічні властивості твердих тіл, що характеризують їх фізичні параметри при терті, є різновидом механічних властивостей. Специфіка трибологічних властивостей полягає в тому, що вони не залежать безпосередньо від міцності, твердості і інших механічних характеристик твердого тіла, що визначаються взаємодією атомів і молекул в об'ємі речовини. На трибологічні властивості твердого тіла впливають головним чином структура, деформаційна-міцність і фізико хімічні характеристики його поверхневого шару, який знаходиться в контакті (тобто стосується, стикається) з поверхневим шаром іншого твердого тіла, рухливо сполученого з першим. Звідси випливає, що трибологічні властивості твердого тіла, строго кажучи, слід віднести до системи, якою є вузол тертя. Тому порівнювати показники трибологічних властивостей твердих тіл можна лише за умови, що вони визначені в однакових системах. Це, до речі, справедливо для всіх механічних властивостей, значення показників яких залежать від вибраної системи механічних випробувань.

До недавнього часу трибологічні властивості не відносили до числа основних властивостей твердого тіла. Однак в 1950-х роках було помічено, що витрати суспільства на ліквідацію наслідків відмови машин через недостатню працездатності вузлів тертя різко зросли і продовжують збільшуватися.

При розгляді трибологічних властивостей твердих тіл використовують такі терміни.

Зовнішнє тертя, або просто тертя, - опір відносному переміщенню двох дотичних твердих, а в загальному випадку конденсованих тіл, яке виникає на їх площинах належним чином, діє в площині дотику і супроводжується розсіюванням енергії. У відмінності від зовнішнього внутрішнє тертя (в'язкість) - це опір відносна переміщенню частин одного і того ж конденсованого тіла.

Пружність - властивість твердих тіл чинити опір зміні їх об'єму або форми під дією механічної напруги і мимовільно відновлювати початковий стан після зняття навантаження.

На рисунку 1.5 приведена діаграма розтягування зразка, виготовленого з пластичного матеріалу, тобто матеріалу, який є незворотнім при деформації під навантаженням. На ній символом $\sigma_{\text{пл}}$ позначена межа пропорційності - напруження, до якого деформація зразка лінійно залежить від напруження. Це верхня межа напруження, при яких реалізується закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon_1 \quad (1.13)$$

де $\sigma = F / S$ - нормальне напруження в поперечному перерізі зразка;

F - сила, що розтягує;

S - площа поперечного перерізу;

$\varepsilon_1 = \Delta l / l$ - відносне подовження зразка; Δl і l - подовження і довжина зразка;

E - модуль Юнга, або модуль поздовжньої пружності (Т. Юнг (Т. Young) - англійський фізик XIX ст.).

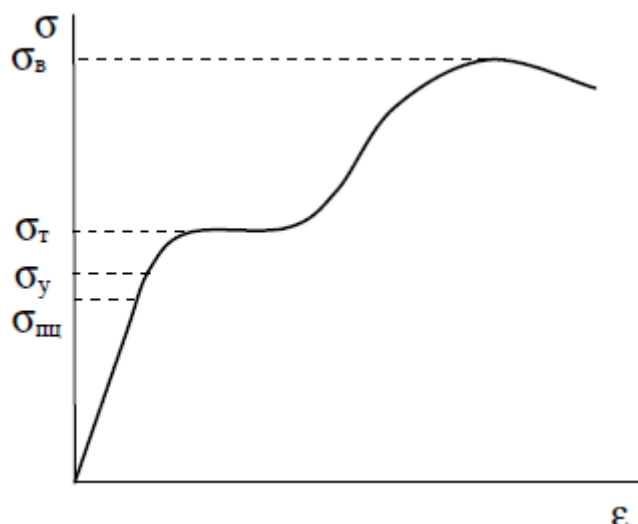


Рисунок 1.6 – Залежність напруження σ в зразку від його відносного подовження при розтягуванні ϵ : $\sigma_{\text{пц}}$ - межа пропорційності; σ_y - межа пружності; σ_t - межа плинності; σ_b – межа міцності (тимчасовий опір)

Природа пружності твердих тіл визначається силами взаємодії атомів, з яких складається тіло. При температурі абсолютного нуля атоми займають рівноважні положення. Це означає, що сума сил, що діють на атом з боку інших атомів, дорівнює нулю, а потенційна енергія атома мінімальна. Величини сил тяжіння і відштовхування, які називають центральними силами, залежать тільки від відстані між атомами. У твердих тілах діють також нецентральних сили, значення яких залежать від так званих валентних кутів - кутів, утворених двома напрямками хімічних зв'язків, що виходять із одного атома. Нецентральних сили врівноважені при рівноважних значеннях валентних кутів.

Коли на тверде тіло діють зовнішні сили, атоми зміщуються з рівноважних положень. Це обумовлює збільшення потенційної енергії тіла на величину, рівну роботі зовнішніх сил щодо зміни обсягу і форми тіла. Після зняття навантаження конфігурація пружно деформованого тіла з нерівноважними міжатомними відстанями і валентними кутами виявляється нестійкою і мимоволі повертається в рівноважний стан. Надлишкова потенційна енергія тіла перетворюється в енергію

тих, коливальних атомів, тобто в теплоту. Малі відхилення міжатомних відстаней і валентних кутів від рівноважних значень пропорційні силам, чинним між атомами.

Уявлення про природу пружності твердих тіл припускають існування пружних доменів - областей кристалічного твердого тіла з різною спонтанною деформацією, що виникають при утворенні в твердому тілі нової фази. Пружні домени утворюються при механічному двійкуванні, впорядкування твердих розчинів. Пружними доменами можуть бути по-різному орієнтовані галузі однієї і тієї ж фази, які мають більш низьку симетрію, ніж вихідна фаза, а також області різних фаз.

Під дією зовнішніх механічних навантажень один з доменів стає енергетично більш вигідним, ніж інший, і доменні стінки зміщуються, збільшуючи об'єм більш вигідного домену. При досить великих навантаженнях полідоменного зразку може перетворитися в монодомений. Після зняття навантаження полідоменного структура твердого тіла відновлюється. Якщо рухливість доменних стінок досить велика, зразок демонструє «надпружність», оскільки зсув стінок призводить до його додаткової деформації.

Пластичність - властивість твердих тіл необоротно деформуватися під дією механічних навантажень. Відсутність або незначну пластичність називають крихкістю.

Значення поняття пластичності твердих тіл для техніки полягає в наступному. Оцінка пластичності дозволяє визначити запаси деформованості конструкційних матеріалів, розширює можливості створення стійких конструкцій з мінімальною масою. Пластичність обумовлює надійність і безпеку багатьох сучасних споруд, підвищуючи їх опірність ударним і втомним навантаженням.

На рисунку 1.6 наведено фрагмент діаграми деформування твердого тіла при одноосьовому розтягуванні.

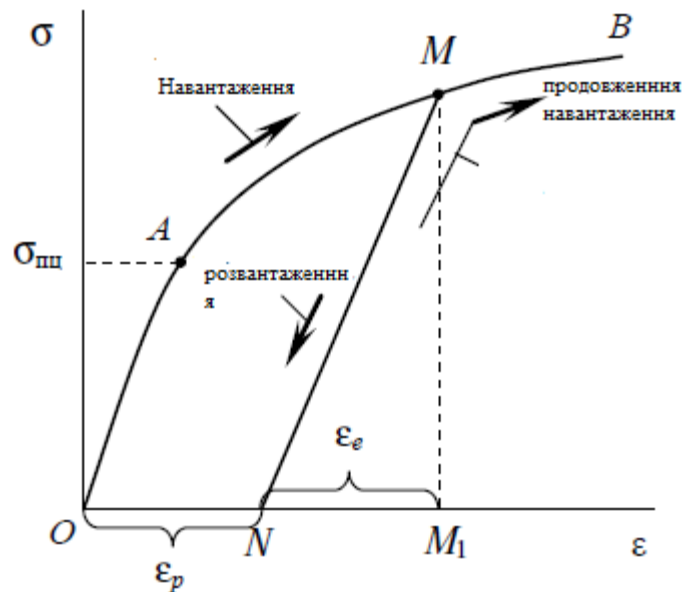


Рисунок 1.7 – Типова залежність напруження-деформація при розтягуванні твердого тіла в режимі навантаження - розвантаження - повторне навантаження

Видно, що при нарузі $\sigma < \sigma_{\text{пл}}$ оборотна деформація зразка відповідає закону Гука (1.3.5). При подальшому збільшенні навантаження зв'язок між σ і ϵ стає нелінійною і незворотною. Зростання σ зі збільшенням ϵ називають деформаційним зміцненням. При розвантаженні зразка від напруги $\sigma > \sigma_{\text{пл}}$ (точка М) залежність $\sigma(\epsilon)$ відповідає прямолінійному відрізку MN, паралельного ділянці пружності OA. Частина деформації зразка $\epsilon_e = NM_1 = \sigma/E$ пружна, відрізок $\epsilon_p = ON$ відповідає пластичній деформації. Повна деформація зразка дорівнює сумі пружної і пластичної частин деформації $\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_p$.

Міцність - властивість твердих тіл чинити опір руйнуванню (розділенню на частини), а також необоротної зміни форми (пластичної деформації) під дією зовнішніх сил. Міцність твердого тіла визначається силами взаємодії атомно молекулярних частинок, що входять до його складу. Сила взаємодії пари сусідніх атомів залежить від відстані між ними, якщо знехтувати впливом оточуючих атомів (рисунок 1.7). При так званому рівноважному стані ($r_0 \sim 0,1$ нм) вона дорівнює

нулю, при менших відстанях позитивна (атоми відштовхуються), при великих негативна (атоми притягуються).

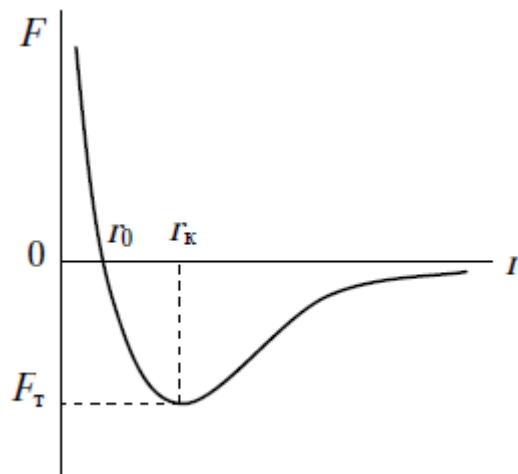


Рисунок 1.8 – Залежність сили взаємодії двох атомів від відстані між ними

Критичній відстані r_k відповідає максимальна за величиною сила притягування F_T . Якщо при розтягуванні зразка діюча на пару атомів зовнішня сила $F > F_T$, атоми будуть віддалятися один від одного. Для руйнування твердого тіла вздовж деякої поверхні треба, щоб всі пари атомів, розташовані по обидва боки від неї, відчували дію сили, більшої F_T . Теоретична міцність - напруженість σ_T , що відповідає силі F_T , $\sigma_T \sim 0,1E$, де E - модуль Юнга. Міцність твердих технічних матеріалів на 2-3 порядки менше σ_T , так як їх структура не ідеальна і зовнішні напруги розподіляються по перетину зразка нерівномірно.

Якщо напруга на малій ділянці (його розмір можна порівняти з міжатомною відстанню) твердого тіла перевищить σ_T , то суцільність тіла на цій ділянці порушиться, тобто відбудеться розрив. Коли краї розриву розійдуться на відстань $h > r_k$, в твердому тілі утворюється мікротріщина. Локальні напруги максимальні у її країв і ростуть зі збільшенням поперечного розміру тріщини. Поки він більше деякої критичної величини $h_c \sim E\gamma / \sigma^2$ (γ - енергія одиниці площі новоутвореної поверхні тріщини), тріщина з великою швидкістю росте по всьому перетину тіла,

приводячи до його руйнування. Зародження і ріст мікротріщин сприяють термічні флуктуації коливань атомів.

Перш ніж зовнішня сила досягне величини, необхідної для руйнування тіла, окремі групи атомів, які перш за все входять до складу кристалічних дефектів поблизу тріщин, зазнають перебудови. Це зумовлює зменшення (релаксацію) локальних напружень в твердому тілі, що супроводжується необоротною зміною її форми - пластичної деформацією. Оскільки остання завжди передуює руйнуванню твердих тіл, енергія γ включає в себе і роботу пластичної деформації. Якщо значна пластична деформація розвивається не тільки поблизу поверхні руйнування, але і в обсязі тіла, руйнування називають в'язким. Пластична деформація кристалічних твердих тіл відбувається під впливом дотичних напружень. Напруга, при якому починається пластична деформація, є константою матеріалу.

Крихке руйнування твердих тіл відбувається без помітних слідів пластичної деформації. Тип руйнування можна визначити за структурою поверхні зламу зразка. Чим нижче температура, тим імовірніше крихке руйнування, а чим вище - в'язке. Температуру переходу від в'язкого до крихкого руйнування твердих тіл називають критичною температурою холодноламкості.

Руйнування твердих тіл як процес зародження і зростання тріщин характеризується часом τ від моменту прикладання навантаження до моменту розриву зразка. Цей проміжок часу, що отримав назву «довговічність», є фундаментальною характеристикою міцності твердих тіл. Відповідно до рівняння Журкова, довговічність твердих тіл при розтягуванні визначається з виразу:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \sigma V}{kT}\right) \quad (1.14)$$

де τ_0 - час, приблизно дорівнює періоду теплових коливань атомів в твердому тілі (10^{-12} с);

U_0 - енергія подолання міжмолекулярних і хімічних зв'язків, або енергія сублімації твердого тіла;

V - активаційний об'єм (кілька тисяч атомних обсягів), величина якого залежить від структури твердого тіла.

В області істотних для техніки значень τ для кожного твердого матеріалу існує граничне значення напруження σ_b , при перевищенні якого зразок руйнується практично миттєво, а при менших напруженнях - «живе» досить довго. Це значення σ_b називають межею міцності твердого тіла.

Висновок до розділу 1

В даному розділі було розглянуто деякі властивості конденсованих тіл та зокрема їх електричні і механічні властивості. Незважаючи на велику кількість різних моделей та систем рівнянь, що описують конденсоване тіло – станом на сьогодні не існує універсальної властивості за якою можна досліджувати будь яке конденсоване тіло, що лише підкреслює необхідність дослідження їх надалі.

2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ КОНДЕНСОВАНИХ ТІЛ

Аналіз хімічного складу речовин - невід'ємна частина багатьох технологічних процесів, які використовуються в різних галузях промисловості. Для дослідження будь-яких проблем, що стосуються як природних, так і суспільних наук зазвичай використовують аналітичний підхід, який полягає в тому, що проблему спочатку розчленовують на більш прості складові і вивчають їх окремо. Потім після об'єднання отриманих таким шляхом окремих рішень, проблема може бути осягнута в цілому. Аналіз складу матеріалів і речовин виконують аналогічним чином.

В даний час застосовують різноманітні методи аналізу. Для їх систематизації використовують різні класифікаційні принципи. У більшості випадків класифікація методів аналізу складу речовин і матеріалів є умовною. Складність упорядкування способів аналізу в полягає в складності однозначної класифікації процесів, що лежать в основі того чи іншого методу.

2.1 Спектральний аналіз

Спектральний аналіз - сукупність методів визначення елементного і молекулярного складу і структури речовин за їхніми спектрами. Основа спектрального аналізу - спектроскопія атомів і молекул - область фізики, що вивчає спектри електромагнітного випромінювання речовин.

Систематичне вивчення спектрів почалося в другій половині XIX ст. У 1859р Г. Кірхгоф сформулював принципи спектрально аналізу. Н. Бор в 1913 р пояснив

закономірності в розташуванні спектральних ліній. Вивчення спектрів атомів послужило основою створення квантової механіки. За спектрами було відкрито кілька хімічних елементів.

За типами спектрів розрізняють емісійну і абсорбційну спектроскопію. Перша досліджує спектри випускання збуджених атомів, іонів і молекул, друга - спектри поглинання.

За діапазонами довжин хвиль (у порядку зменшення) виділяють радіоспектроскопію, мікрохвильову (при вивченні конденсованих тіл не застосовується), інфрачервону, ультрафіолетову і рентгенівську спектроскопію. Широке застосування при вивченні конденсованих тіл отримали методи лазерної спектроскопії, електронно- і нейтронографія. Розподіл атомних частинок по масам і енергії вивчають мас-спектрометрії та ядерна спектроскопія, електронів по енергіях - фотоелектронна, рентгеноелектронна спектроскопія.

Експериментальні дослідження спектрів виробляють за допомогою спектральних приладів - монохроматоров, спектрометрів, спектрографів, спектрофотометрів, спектроаналізаторів.

Суть методу полягає в тому наступному - якщо молекули речовини, що становлять зразок, попередньо розділити на атоми, то абсорбційні і емісійні спектри цих атомів будуть лінійчатим (тобто будуть являти собою сукупність вузьких смуг різної інтенсивності при декількох строго визначених для кожного хімічного елемента довжинах хвиль).

Такі спектри легко аналізувати, оскільки кожен хімічний елемент має індивідуальний спектр (набір ліній емісії та поглинання квантів електромагнітного випромінювання, або інакше фотонів, при деяких довжинах хвиль і відповідних їм частотах).

Однак з їх допомогою можна визначити тільки елементний склад зразка (тобто з атомів яких хімічних елементів і в якій кількості складаються молекули

аналізованого зразка), але не структуру складових його молекул і надмолекулярних утворень [11].

2.1.1 Атомно-емісійний спектральний аналіз (АЕСА)

При АЕСА вихідний зразок спочатку атомізується (тобто вихідні молекули, що становлять аналізовану речовину, поділяються термічним або іншим способом на окремі атоми). Потім, за рахунок тієї ж термічної енергії атомізатора збуджуються зовнішні (валентні) електрони отриманих атомів. Після чого, через $\sim 10^{-8}$ с вищезгадані електрони переходять знову в звичайний для себе незбуджений стан з меншою енергією. Надлишок енергії що утворюється при цьому випромінюється у вигляді квантів світла з довжинами хвиль λ , що однозначно визначаються різницею енергій збуджених і незбуджених електронних станів атомів аналізованого зразку.

Потім, згадані кванти світла проходять через лінзу-конденсор (фокусуючи їх) і лінзу-коліматор (що робить з різноспрямованого світла паралельний його пучок) на диспергуючу призму (розкладають поліхроматичне світло в лінійний монохроматичний спектр - за рахунок різних кутів заломлення світла з різними λ) або дифракційну решітку (за рахунок дифракції-розкладання і інтерференції-складання світлових хвиль з різними λ також здатне розкласти поліхроматичне світло в лінійний монохроматичний спектр) [12].

Після чого, механічно пересуваючи по отриманому лінійному спектру монохроматор або повертаючи диспергуючу призму - на одиничний фотодетектор або на матрицю, що складається з безлічі різних світлочутливих елементів, направляються кванти світла з визначеною довжиною хвилі, спектр якого буде зареєстрований для аналізованого зразка.

На рисунку 2.1 показана типова блок-схема установки для атомно-емісійного спектрального аналізу.

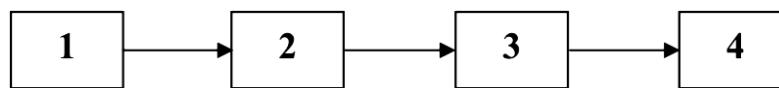


Рисунок 2.1 – Блок-схема установки для атомно-емісійного спектрального аналізу. 1 - Джерело світла; 2 - спектральний прилад; 3 - детектор (приймач) випромінювання; 4 - пристрій, що реєструє.

При цьому, в АЕСА, в даний час, використовуються, як правило, такі джерела атомізації і збудження зразка :полум'я від газової горілки, електрична дуга, електрична іскра, індуктивно-пов'язана плазма.

Також прилади, які використовуються для АЕСА, розрізняються за типом своїх реєструють елементів. Якщо в якості такого елемента використовується очі спостерігача, то прилад називається «стилоскоп». Для аналітичних цілей такі прилади зараз вже не виробляються - але в навчальному процесі застосовуються, тому що дозволяють бачити одержуваний спектр найбільш наочно. Крім того, спектр зразка можна не сканувати по окремим довжинах хвиль, а реєструвати цілком: або на фотоплівку (фотопластину), що зараз вже теж майже не застосовується; або за допомогою матриці, що складається з безлічі світлочутливих напівпровідникових елементів, аналогічних використуванню в цифровій фотографії. При цьому останні істотно зменшують час аналізу; а також спрощують конструкцію монохроматора (виключаючи наявність в ньому механічних пристроїв, що служать для пересування спектральної щілини або повороту дифракційної решітки).

У якісному АЕСА реєструються всі лінії, видимі на спектрі зразка після його атомізації. Потім визначається, яким хімічним елементам вони можуть належати. Причому, робиться це для кожного елемента по набору з 3-5 найбільш інтенсивних і віддалених один від одного характерних для нього спектральних ліній (оскільки

спектральну лінію при одній довжині хвилі можуть мати відразу кілька різних хімічних елементів, а набір з спектральних ліній при декількох довжинах хвиль унікальний для кожного хімічного елемента). Відповідно до вже наявних довідкових даних, де вказані довжини хвиль найбільш інтенсивних спектральних ліній, характерних для кожного з відомих в даний час хімічних елементів, а також інтенсивність і ширина цих ліній один щодо одного.

При цьому, здатність спектрального приладу розділяти в просторі випромінювання різних довжин хвиль характеризується величиною його лінійної дисперсії.

2.1.2 Атомно-абсорбційний спектральний аналіз (ААСА)

Атомно-абсорбційний метод заснований на резонансному поглинанні характеристичного випромінювання елемента його збудженого атома, що знаходяться у вільному стані. Цей метод дозволяє визначати близько 70 елементів (в основному це метали)[13].

Поглинання енергії відбувається з найбільшою ймовірністю тільки в тому випадку, коли кількість поглиненої енергії відповідає різниці енергій квантових станів. Цю умову математично можна виразити таким чином, що світло з довжиною хвилі λ поглинається тільки тоді, коли:

$$\lambda = \frac{hc}{E_1 - E_2} \quad (2.1)$$

де E_1 -енергетичний рівень атома до поглинання;

E_2 - енергетичний рівень, який досягається їм в результаті поглинання;

h - постійна Планка;

c - швидкість світла.

В результаті поглинання кванта світла валентний електрон атома збуджується і переходить на найближчий дозволений енергетичний рівень, а резонансне випромінювання, що проходить через плазму, послаблюється.

Ослаблення резонансного випромінювання, що падає з інтенсивністю I_0 , до інтенсивності I вхідного світлового потоку відбувається за експоненціальним законом, який ідентичний закону Бугера-Ламберта-Бера:

$$I = I_0 \cdot 10^{-klc} \quad (2.2)$$

Де k - атомний коефіцієнт абсорбції світла в центрі лінії поглинання;

l - товщина шару плазми;

c - концентрація поглинаючого компонента (відповідних атомів).

Відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера можна дізнатись концентрацію в пробі, хімічного елемента що нас цікавить.

Атомізатор в методі ААСА повинен роз'єднувати молекули аналізованого речовини на окремі атоми, які не переводять останні в збуджений стан (в якому вони самі почнуть випромінювати).

Тому в якості атомізаторів в даному методі використовуються або звичайні газові горілки з температурою плазми від 1500 до 3000°C, або графітова трубка, що нагрівається електричним способом до 800-3000°C, всередину якої аналізований зразок поміщується або в рідкому, або в твердому вигляді.

Як джерело зовнішнього монохроматичного випромінювання в методі ААСА використовуються: лазери з можливістю перебудови частоти, випромінювання яких має настільки високу монохроматичність, що дозволяє визначати навіть ізотопи елементів (використовуючи малі відмінності в положенні їх спектральних ліній); лампи з порожнистим катодом (лампа що являє собою скляний або кварцовий балон, заповнений інертним газом низького тиску всередині якого розташовані два

електроди - катод і анод) при подачі напруги якого, на електроді виникає тліючий розряд з утворенням позитивних іонів газу-наповнювача що бомбардують катод, вибиваючи атоми елемента в газову фазу, де вони збуджуються і дають випромінювання, характерне для вільних атомів даного елемента.

Основним недоліком ламп з порожнистим катодом є те, що кожна з них придатна для визначення тільки одного хімічного елемента. Таким чином, для аналізу декількох хімічних елементів необхідно мати цілий набір відповідних ламп, які, до того ж, потрібно буде міняти в ААСА приладі кожен раз, коли з його допомогою вам буде потрібно виміряти вміст в пробах іншого хімічного елемента. Головним же недоліком лазерів є висока їх вартість і мала доступність.

ААСА - один з найбільш зручних і чутливих методів масового одноелементного визначення. У порівнянні з методом АЕСА, в схему приладу тут додається набір змінних джерел зовнішнього монохроматичного збуджуючого світла. Але зате, спрощується конструкція атомізатора. Також немає необхідності в монохроматорі і скануючій реєстрації одержуваного після нього спектра - що істотно зменшує час аналізу і здешевлює використання для нього прилади.

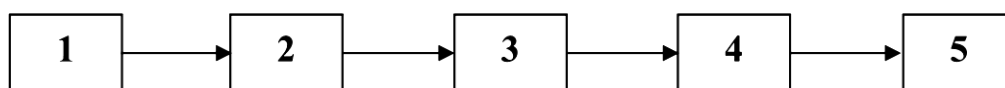


Рисунок 2.2 – Блок-схема установки для атомно-абсорбційного спектрального аналізу. 1 - джерело світла; 2 - атомізатор; 3 - спектральний прилад; 4 - детектор (приймач) випромінювання; 5 - пристрій, що реєструє.

2.2. Поляриметрія

Поляриметрія - методи дослідження речовини, засновані на вимірюванні кута повороту площини поляризації світла оптично активними конденсованими середовищами. Поляриметрії використовують для вимірювання концентрації чутливих до світла молекул в розчинах, для вивчення структури молекул і кристалів, міжмолекулярних взаємодій, ідентифікації електронних переходів в спектрах поглинання оптично активних середовищ, визначення симетрії найближчого оточення молекул в рідині або в твердому тілі. Поляриметри - прилади для вимірювання кута повороту площини поляризації монохроматичного світла, що проходить через оптично активні речовини.

Поляриметри ділять на візуальні і фотоелектричні в залежності від мости від типу вимірювального елемента - аналізатора (очі або фотоелектричний приймач), який реагує на зміну інтенсивності світла. Досліджувану речовину поміщають між напівтіньовим поляризатором (пристроєм, що створює поляризоване світло), яке складається з двох половин (рисунок 2.3), і аналізатором. Вимірювання кута обертання зводиться до повороту площини поляризації аналізатора до візуального вирівнювання яскравостей двох половин поля зору в окулярі лічильного пристрою. Якщо площину поляризації аналізатора AA перпендикулярна бісектрисі кута $2a$ (a), обидві половини I і II поля зору мають однакову напівтіньову освітленість (звідси назва - напівтіньовий поляризатор). При повороті аналізатора і зміні положення площини AA відносна освітленість половин поля зору різко змінюється (b , v). Вимірюваний кут зчитують зі шкали лічильного пристрою.

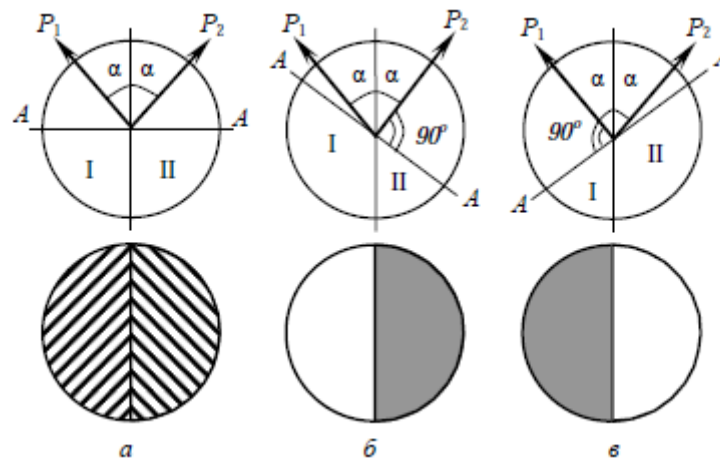


Рисунок 2.3 – Напівтіньові поляризатори: AA - площину поляризації аналізатора; P1 і P2 - площини поляризації двох половин поляризатора; 2α - кут між ними

Методика візуальної реєстрації кута повороту площини поляризації досить чутлива, що дозволяє використовувати напівтіньові поляриметри для фізичних досліджень. В автоматичних поляриметрії вимір кута здійснюється за допомогою електронних систем, їх порогова чутливість досягає 10^{-7} градуса.

До поляриметрії відносять також прилади для визначення ступеня поляризації p частково поляризованого світла. Ступінь лінійної поляризації - це відношення різниці до суми інтенсивностей I_1 і I_2 пучка світла, розкладеного на дві лінійно поляризовані складові зі взаємно перпендикулярними площинами поляризації, тобто $p = (I_1 - I_2) / (I_1 + I_2)$. Найпростіший візуальний напівтіньовий поляриметр винайшов в 1874 р М. Корню (М. Cornu) - французький фізик (рисунок 2.4) У ньому призма Волластона просторово розділяє минувший через діафрагму D пучок світла на дві складові з інтенсивностями I_1 і I_2 , в результаті чого через аналізатор спостерігаються два поля зображення діафрагми, інтенсивності яких дорівнюють $I_1 = I_1 \cos^2(\Psi)$ і $I_2 = I_2 \sin^2(\Psi)$. Повертаючи аналізатор на кут Ψ , зрівнюють інтенсивностей обох полів, тобто $I_1 = I_2$. Знаючи кут Ψ , який

визначають через $\beta = I_1 / I_2 = \operatorname{tg}^2 \Psi$ і ступінь поляризації $p = (\beta - 1) / (\beta + 1)$. Зазвичай шкалу повороту аналізатора градуюють безпосередньо в значеннях p .

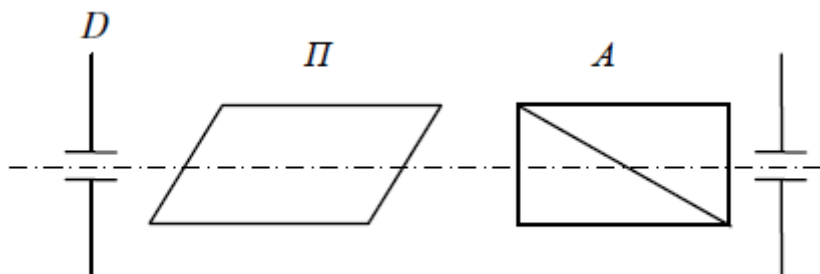


Рисунок 2.4 – Схема поляриметра Корню. D - діафрагма; П - призма Волластона; А – аналізатор.

2.4. Електрохімічні методи аналізу

Електрохімічні методи аналізу - це методи якісного і кількісного розбору, які ґрунтуються на електрохімічних властивостях, що виникаються в досліджуваному осередку або на границі ділення фаз, які зв'язані зі зміненням будови або концентрації речовини, що досліджується.

2.4.1. Потенціометрія

В основі методу лежить залежність електродного потенціалу від складу розчину. При цьому можна оцінити таку специфічну властивість розчину, як активність певного сорту іонів. Активність a речовини в розчині пов'язана з його концентрацією C співвідношенням $a = Cf$, де f - коефіцієнт активності. Оскільки f - величина безрозмірна, то активність має ту ж розмірність, що і концентрація.

Існують два види потенціометричних вимірювань: пряма потенціометрія, або іонометрія, - метод, що дозволяє визначати активність іонів, присутніх в рівноважних умовах в розчині та потенціометричне титрування - метод, за допомогою якого визначають зміни електрорушійної сили (ЕРС) в процесі проведення будь-якої реакції, що в результаті дозволяє знайти загальну концентрацію електроліту.

Комбінування результатів іонометрії і потенціометричного титрування дає можливість визначити константу дисоціації даного електроліту.

Оскільки виміряти потенціал окремого електрода неможливо, то практично при потенціометричних дослідженнях знаходять залежність між активністю речовини яку визначають і електрорушійною силою електричного осередку (гальванічного елемента), до складу якого входять відповідно підібрані електроди, а також розчин, що містить аналізовані іони. Один з електродів, що працює зворотно до обумовлених іонів, називається індикаторним, другий - електродом порівняння.

Окремим випадком іонометрії є рН-метрія - електрохімічний метод визначення активності іонів водню.

Іони водню в розчинах істотно впливають на розчинність багатьох речовин, на їх здатність до екстракції, на умови протікання багатьох виробничих і біохімічних процесів.

2.4.2 Поляррографія. Амперометрія

Сутність поляррографічних методу полягає у вивченні залежності між силою струму і потенціалом в процесі електролізу розведеного розчину досліджуваної речовини в присутності індиферентного (фонового) електроліту, що забезпечує електричну провідність ланцюга.

Електроліз проводиться в спеціальному електролізері. Специфіка його полягає в тому, що робочий електрод має поверхню приблизно в 100 разів меншу, ніж допоміжний. В даний час в якості робочих електродів використовують ртутний електрод і тверді мікроелектроди. Оскільки теоретично більш повно вивчений аспект застосування ртутно-капаючого електрода, фізико-хімічні основи поляррографічного методу ми розглянемо на цьому прикладі.

Електроліз проводиться в спеціальному електролізері. Специфіка його полягає в тому, що робочий електрод має поверхню приблизно в 100 разів меншу, ніж допоміжний. В даний час в якості робочих електродів використовують ртутний електрод і тверді мікроелектроди. Оскільки теоретично більш повно вивчений аспект застосування ртутного капає електрода, фізико-хімічні основи поляррографічних методу ми розглянемо на цьому прикладі.

Основною перевагою ртутно-капаючого електрода є постійно оновлювана поверхня при витіканні ртуті з дуже тонкого отвору скляної капілярної трубки. Другим електродом служить шар ртуті на дні електролізера (донна ртуть) або винесений електрод порівняння.

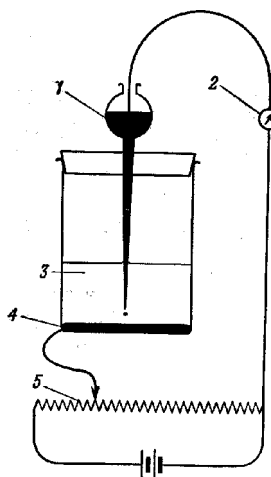


Рисунок 2.5 – Найпростіший полярографічний ланцюг: 1 - крапельний ртутний електрод; 2 - гальванометр; 3 - досліджуваний розчин; 4 ртутний анод; 5 – потенціометр

У процесі електролізу при проходженні струму через досліджуваний електроліт виникає ЕРС поляризації, спрямована проти зовнішньої ЕРС, яка дорівнює $U_a + U_k$, де U_a - потенціал анода; U_k - потенціал катода.

Згідно із законом Ома сила струму I , що проходить через електроліт, виражається рівнянням:

$$I = \frac{E - (U_a - U_k)}{r} \quad (2.3)$$

де E - прикладена ЕРС;

r - опір ланцюга.

На ртутному аноді через його великий поверхню поляризація відсутня (щільність струму обернено пропорційна поверхні електрода), і його потенціал залишається в процесі електролізу практично постійним. Приймаючи потенціал анода умовно рівним 0 і нехтуючи величиною I (це можна зробити тому, що при полярографії застосовуються струми дуже малі ($\sim 10^{-6} \text{ A}$), а опір ланцюга має кінцеве значення (близько 1000 Ом), можна перетворити представлене вище вираз $U_k = -E$.

Таким чином, величина доданої ззовні ЕРС характеризує в цих умовах виключно потенціал ртутного капаючого електрода, який є абсолютно поляризованим, і, отже, по величині прикладеної напруги можна судити про потенціал цього електрода.

Принципова схема полярографічної установки дозволяє отримувати криві сили струму - потенціал робочого електрода. Такі криві графічно виражаються у вигляді полярограми, де по осі абсцис відкладений потенціал (в вольтах), а по осі ординат - значення відповідної сили струму (в мікроамперах).

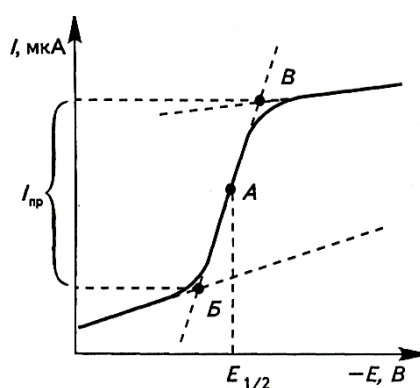


Рисунок 2.6 – Полярограма

Основними параметрами полярограми є потенціал напівхвилі $E_1 / 2$ і граничний струм $I_{пр}$. Якщо з середини полярографічної хвилі точки А (середині

на відрітку БВ, отриманого перетином прямих, дотичних до нижньої і верхньої частин хвилі, з дотичній до висхідній її частини) опустити перпендикуляр на вісь абсцис, то відстань від нульового значення потенціалу до точки перетину перпендикуляра з віссю абсцис і буде $E_1 / 2$. Потенціал напівхвилі здебільшого не залежить від концентрації досліджуваної речовини (деполяризатора), а визначається його природою і змінюється в залежності від середовища, в якій відбувається електроліз.

У міру збільшення потенціалу робочого електрода швидкість електродної реакції зростає, і безпосередньо прилеглий до катода шар розчину все більш

збіднюється по відношенню до молекул (іонів) деполяризатора. Система досягає такого стану, при якому скільки молекул відновлюється (окислюється) в одиницю часу на електроді, стільки і підходить до нього в результаті дифузії з більш віддалених частин об'єму розчину. При цьому встановлюється граничний струм, який (внаслідок його зв'язку з дифузією деполяризатора) називається дифузійним.

Основний недолік полярографії полягає в тому, що для інтерпретації отриманих результатів потрібно значний досвід, крім того, побічні ефекти досить часті і не завжди легко переборні. У зв'язку з цим полярографічний метод не дуже широко застосовується в біохімічних лабораторіях[13].

Якщо з'єднання відновлюється або окислюється на робочому електроді і I_d пропорційний концентрації цієї сполуки, то, вимірюючи I_d відповідний майданчику граничного струму, можна контролювати зміст деполяризатора в необхідний момент часу, наприклад в процесі титрування при встановленні точки еквівалентності. У цьому полягає принцип амперометрії. Слід відзначити, що в якості деполяризатора можуть виступати реагенти і продукти будь-якої хімічної реакції, що протікають в розчині. У цьому випадку з'являється можливість встановлення її кінетичних параметрів, точки еквівалентності взаємодіючих речовин і т. д.

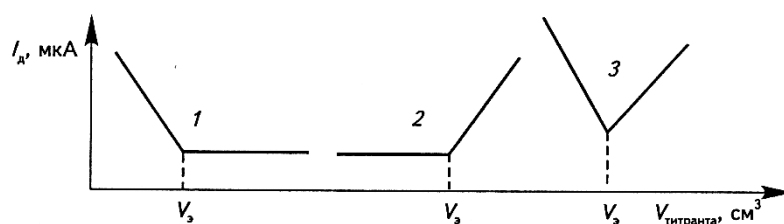


Рисунок 2.7. Криві амперометричного титрування. 1 – дослідження по струму речовини, що визначають; 2 – по струму титранта; 3 – по струму титранту і речовини що визначають.

2.4.3 Кондуктометрія.

Кондуктометрія - це метод, що дозволяє безпосередньо визначати концентрацію речовини шляхом вимірювання електричної провідності розчину відомого складу. У зв'язку з тим що електрична провідність залежить від багатьох факторів, при визначенні концентрації електролітів необхідно, щоб інші параметри (температура, в'язкість, діелектрична проникність розчинника) були по можливості постійними.

Найбільш сприятливі умови прямих кондуктометричних вимірювань створюються при визначенні індивідуальних електролітів в розведених розчинах. Однак пряма кондуктометрія може бути використана і при дослідженнях концентрованих розчинів. В останньому випадку для знаходження концентрації використовують калібрувальні графіки. Метод прямої кондуктометрії має обмеження в тому випадку, коли визначення будь-якого сорту іонів ведеться на тлі інших електролітів. Маючи власну електричну провідність, вони будуть спотворювати результати вимірів, істотно знижуючи точність методу. Особливо значний вплив мають домішки кислотно-основного характеру, так як рухливість іонів водню і гідроксилу різко відрізняється від рухливості інших іонів. Визначення в присутності інших електролітів можливо, якщо концентрації домішок постійні або змінюються незначно.

У методах прямої кондуктометрії необхідно строго контролювати температуру, оскільки відхилення її на 1-2 ° С може викликати помилки в кілька відсотків. Помилки визначень можуть бути викликані також впливом розчинника. Багато вимірювання здійснюються в воді, яка може містити різні домішки, що впливають на електричну провідність води. Для усунення помилок в даному випадку вводять поправку, що враховує власну електричну провідність розчинника. Домішки наводних розчинників викликають зміну в'язкості і діелектричної проникності води, що в свою чергу призводить до зміни ступеня

дисоціації досліджуваного електроліту, а також рухливості іонів. При прямих кондуктометричних вимірах необхідно також передбачати можливість хімічних взаємодій з сторонніми речовинами, що також призводить до появи помилок вимірювань.

Незважаючи на вищевказані обмеження, пов'язані з необхідністю дотримання певних умов, даний метод знайшов широке застосування як у виробничому контролі, так і в наукових дослідженнях. Це пояснюється тим, що кондуктометричний метод відрізняється високою чутливістю і точністю визначень. Використовуючи високочутливі прилади й підбираючи відповідні умови, можна проводити визначення з відносною помилкою 0,1% і менше. Великою перевагою кондуктометрії є також швидкість методу, можливість визначень в забарвлених середовищах, а також можливість автоматизації.

Кондуктометричні датчики з успіхом використовуються в автоматизованих схемах контролю хімічних, фармацевтичних, тощо.

Пряма кондуктометрія може бути застосована для визначення вмісту солей в фізіологічно активних рідинах: сироватці крові, слині, жовчі, шлунковому соку[14].

2.5 Термічний аналіз

Термічні методи засновані на взаємодії речовини з тепловою енергією. Серед методів термічного аналізу розрізняють диференціально-термічний аналіз та термогравіметрія.

2.5.1 Диференціально-термічний аналіз

У методі диференціального термічного аналізу ведуть безперервну запис різниці температур аналізованого зразка і інертного матеріалу порівняння (еталона) при одночасному підвищенні їх температури. При постійному нагріванні будь яке перетворення або реакція ініційована підвищенням температури в досліджуваному зразку супроводжується появою піка або впадини на прямий. Для ендотермічного процесу температура зразка падає нижче температури еталону, для екзотермічної - природно, спостерігається протилежний ефект.

Необхідно вказати, однак, що диференціальний термічний аналіз дозволяє отримати лише якісні дані про температури і знаки фазових переходів, проте складно отримати кількісну інформацію про зразок або теплоті переходу. Труднощі обумовлені тим, що часто невідомі такі важливі фактори, як питома теплоємність і теплопровідність зразка до і після фазового переходу. На отримані параметри впливає також швидкість нагрівання, розташування аналізуючого приладу і інші експериментальні параметри. Метод зручний для вивчення структурних змін, що відбуваються в твердих речовинах, в тому числі і лікарських формах, при підвищенні температури, коли інші методи мало придатні[16]

2.5.2 Калориметрія

Калориметрія - сукупність методів вимірювання кількості теплоти, що виділяється або поглинається в фізико-хімічному процесі.

Основною частиною калориметричної установки є калориметр. У найпростішому випадку калориметр є посудиною, наповнений рідиною з відомою теплоємністю і оточений малопровідною для теплоти оболонкою (замість судини з рідиною може застосовуватись масивне металеве тіло). Досліджуваний процес проводиться так, щоб теплота процесу по можливості швидко і повністю поглиналась калориметром (або віднімалися від нього); основною вимірюваною величиною є зміна температури калориметра ΔT . Знаючи теплоємність калориметричної системи, отримують вимірювану теплоту: $Q = cm\Delta T$, де c - питома теплоємність; m - маса; ΔT - зміна температури.

2.5.3 Термотитриметрія

Практично всі хімічні реакції супроводжуються тепловим ефектом. За їх ходом можна здійснювати контроль, спостерігаючи за виділенням або поглинанням тепла, зокрема, при титруванні в невеликому адіабатичному калориметрі.

Термотитриметрія - метод титрування, в якому вимірюваною величиною є ΔH , яке визначається відомим рівнянням: $\Delta H = \Delta G - T\Delta S$, де ΔH – ентальпія; T – абсолютна температура середовища; ΔS – ентропія.

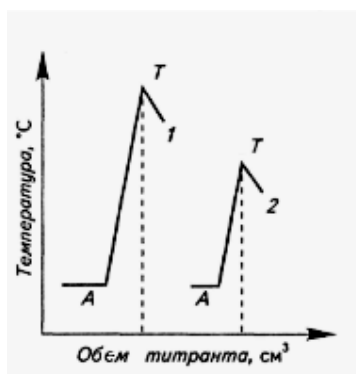


Рисунок 2.8 – характерна криві термометричного титрування; А – початок титрування, Т – закінчення титрування.

Криві можна використовувати для вирішення ряду завдань: щодо зменшення маси можна судити про зміст визначається компонента, можна встановити інтервал температур стійкості різних форм речовини, термограми дають інформацію про склад з'єднань на різних стадіях розкладання, метод дозволяє провести одночасне визначення компонентів, нездійсненне іншими методами[15].

В цілому можна зробити висновок, що термотитриметрія, з точки зору інструментальних методів аналізу, являє собою достатній інтерес. Вона знайшла цілком певний застосування і в дослідженні лікарських препаратів.

Слід особливо підкреслити, що ефективність застосування термометрії безпосередньо пов'язана з її комплексним використанням в поєднанні з такими методами, як інфрачервона спектроскопія, рентгенівська дифракційна спектроскопія, електронна мікроскопія, хроматографія.

Висновки до розділу 2

В даному розділі було розглянуто низку актуальних на сьогодні методів аналізу конденсованих речовин, які зокрема використовуються в фармакології та металургії. Розділ несе ознайомлюючий характер для отримання розуміння актуальності тих чи інших методів, їх специфіки, недоліків та переваг.

Варто зауважити, що станом на сьогодні не існує універсального методу аналізу, що пов'язане із відсутністю універсальних параметрів для різних середовищ або сполук. Більшість існуючих методів несуть саме інвазивний характер та не завжди є автоматизованими, а також зачасту дорогі у використанні, а їх точність пов'язана із комплексним використанням інших методів, що лише підкреслює актуальність створення нових методів дослідження.

3 РОЗРОБКА МЕТОДУ ДИСТАНЦІЙНОГО АНАЛІЗУ КОНДЕНСОВАНИХ ТІЛ ТА АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Теоретичне обґрунтування

Враховуючи вищерозглянутий матеріал було запропоновано досліджувати конденсовані середовища методом вимірювання і обробки значень флуктуації диференціальної температури.

Так як мова йде про теплове випромінювання, природно звернутись до його класичної теорії, основи якої заклав в середині минулого століття Кірхгоф і яка увінчалася в 1900 році гіпотезою світлових квантів і формулою Планка для розподілу енергії в спектрі абсолютно чорного тіла. Об'єктом цієї теорії є якраз хаотичне поле електромагнітних хвиль, випромінюваних тілами завдяки тепловому руху мікрочарядов.

Помістимо кілька різних тіл з температурами T_1, T_2, T_3, \dots у відкачану адіабатичну оболонку з ідеально відбиваючими стінками. Тоді обмін енергією між тілами можливий тільки за рахунок випромінювання і поглинання ними електромагнітних хвиль. За законами термодинаміки через деякий час все тіла будуть мати одну і ту ж температуру, а всередині оболонки встановиться електромагнітне поле, відповідне тій же температурі, тобто встановиться рівноважний стан між тепловим випромінюванням тіл і поглинанням ними електромагнітних хвиль

Для цього випадку Кірхгоф сформулював один з основних законів теплового випромінювання: відношення спектральної випромінювальної здатності $E_{\nu,T}$ до спектральної поглинальної здатності $a_{\nu,T}$ не залежить від природи тіла (в іншому випадку рівноважне випромінювання не могло б існувати там, де є різні речовини) і є універсальною функцією $\varepsilon_{\nu,T}$, яка залежить тільки від температури і частоти. При цьому окремо взяті $E_{\nu,T}$ та $a_{\nu,T}$ можуть змінюватися від одного тіла до іншого, тоді як їхнє ставлення універсально:

$$\left(\frac{E_{v,T}}{a_{v,T}}\right)_1 = \left(\frac{E_{v,T}}{a_{v,T}}\right)_2 = \dots = \varepsilon_{v,T}, \quad (3.1)$$

Де $E_{v,T}$ - спектральна випромінювальна здатності (енергія, яка випромінюється одиницею поверхні тіла (що має температуру T) за 1 секунду в одиничному спектральному інтервалі);

$a_{v,T}$ - поглинальної здатності (відношення енергії, поглиненої одиницею поверхні за 1 секунду в одиничному спектральному інтервалі, до енергії падаючого на поверхню світлового потоку, тобто дорівнює частці поглиненої енергії).

Серед різноманіття тіл особливе місце займає таке, поглинальна здатність якого для всіх частот при будь-якій температурі дорівнює одиниці: $a_{v,T} = 1$. Його називають абсолютно чорним тілом. Порівнюючи визначення АЧТ з законом Кірхгофа (3.1), стає очевидним, що універсальна функція Кірхгофа $\varepsilon_{v,T}$ являє собою спектральну випромінювальну здатність абсолютно чорного тіла(АЧТ).

Випромінювальна здатність тіла тим більше, чим більше його поглинальна здатність. Так як для всіх тіл, крім абсолютно чорного тіла, величина $a_{v,T} < 1$ то з усіх тіл при одній і тій же температурі абсолютно чорного тіла володіє найбільшою випромінювальною здатністю. Із закону Кірхгофа випливає також, що будь-яке тіло при даній температурі випромінює переважно промені таких частот (довжин хвиль), які воно при тій же температурі найсильніше поглинає. Абсолютно чорне тіло є ідеалізованим об'єктом і в природі не існує.

Із закону Кірхгофа випливає, що знання аналітичного виду функції відкриває можливість за формулою (3.1) розрахувати спектральну енергетичну випромінювальну здатність $E_{v,T}$ для будь-якого тіла, якщо відома його поглинальна здатність $a_{v,T}$, що легко вимірюється експериментально.

Розглядаючи модель АЧТ, запропоновану Кірхгофом, як рівноважну термодинамічну систему, В. Віну вдалося вивести формулу, яка описує розподіл спектральної енергетичної світності АЧТ:

$$\epsilon_{v,T} = v^3 F\left(\frac{v}{T}\right) \quad (3.2)$$

де F - функція, що залежить тільки від відносини частоти до температури, явний вигляд якої не можна встановити термодинамічними методами, не розглядаючи конкретного механізму випускання і поглинання.

Австрійський фізик І. Стефан в 1879 році, аналізуючи експериментальні дані, прийшов до висновку, що енергетична світність будь-якого тіла пропорційна четвертій степені температури.

Залежність інтегральної випромінювальної здатності абсолютно чорного тіла від температури:

$$\epsilon_T = \sigma T^4 \quad (3.3)$$

Де σ – стала Стефана-Больцмана, що дорівнює $5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт м}^{-2} \text{ К}^{-4}$;

T – температура абсолютно чорного тіла.

Закон Стефана-Больцмана пов'язаний з біжучими електромагнітними хвилями, які випромінюються нагрітим тілом за рахунок теплових флуктуацій щільності струму всередині будь-якого поглинаючої речовини. Кожне тіло є джерелом флуктуючого електромагнітного поля, яке завжди існує всередині будь-якого поглинаючого тіла і простягається за його границі частково в формі біжучих хвиль (хвильове поле), що випромінюються тілом, і частково в формі неоднорідних хвиль (ближнє поле), які експоненціально загасають при видаленні від поверхні тіла. Це поле не зникає навіть при абсолютному нулі, при яких воно пов'язане з нульовими коливаннями електромагнітного поля. Для ізолизованого тіла неоднорідні хвилі не дають вкладу в теплове випромінювання, і в цьому випадку потік теплової енергії визначається законом Стефана-Больцмана (3.3) [17].

Таким чином маючи уявлення про температурні флуктуації тіла ми можемо застосувати метод суть якого заключається в тому, що досліджуваний об'єкт, що знаходиться в діелектричній тарі, поміщається в проміжне рідке середовище, флуктуація якого інструментально вимірюється і цими вимірами робляться

висновки про параметри досліджуваної речовини. Ці висновки випливають з того факту, що рідина є неупорядковану системою, яка характеризується топологічним безладом, при якому атоми або молекули рідини не змінюються (одні і ті ж), але статично або динамічно зміщуються щодо тимчасових і нестійких положень рівноваг, які зсуваються тепловим трансляційним рухом.

Наявність такого руху супроводжується флуктуаціями щільності і температури в будь-якому досить малому об'ємі рідини, які визначаються різними причинами, в тому числі і дуже слабкими тепловими випромінюваннями об'єктів, поміщених в цю рідину.

3.2 Методика експериментальних досліджень

Так як більшість фізичних і хімічних процесів супроводжується зміною ентропії, виділенням або поглинанням тепла, то для звичайної ідентифікації багатьох речовин використовується диференційний термічний аналіз, який є одним з найбільш високочутливих сучасних методів вивчення фазових перетворень, що відбуваються в системах або речовинах. При термічному аналізі безперервно реєструються теплові ефекти за допомогою вимірювання температури речовини через рівні проміжки часу. Температури навколишнього середовища при цьому змінюється з постійною швидкістю [18]. Методика вимірювання ґрунтується на флуктуаційно-дисипативній теоремі, де застосовується принцип (теорема) Онсагера, відповідно до якого, як і мале відхилення систем від термодинамічної рівноваги, викликане зовнішньою силою, так і флуктуації релаксують до рівноваги однаковим чином. У якості зовнішніх сил, що впливають на середовище (дистильовану воду), використовуються теплове випромінювання результатів речовин.

Якщо при зміні температури речовини не відбувається перетворень, що супроводжуються тепловими ефектами, то залежність «температура - час»

(термограма) має вигляд плавної похилій лінії. У разі виникнення в речовині того чи іншого перетворення помітно змінюється швидкість його зміни температури за рахунок виділення або поглинання тепла в порівнянні з навколишнім середовищем. На термограмі це відповідає відхиленню лінії від її первісного напрямку. Метод реєстрації теплових процесів в координатах «температура - час» (простий запис) недостатньо чутливий. З метою збільшення чутливості застосовується метод диференціального термічного аналізу, при якому крім зміни температури досліджуваного зразка, реєструється різниця температур між вивченим речовиною і еталом. Для зразка вибирають речовину, що не має фазових перетворень в досліджуваному інтервалі температур.

Установка для диференціального термічного аналізу з автоматичним записом температури зразка і різниці температур зразка і еталона називається пірометром Курнакова, принципова схема якого наведена на рисунку 3.2, виявилася настільки вдалою, що збереглася до нашого часу. Зміни стосуються тільки окремих вузлів і всієї конструкції в цілому [19].

На рисунку 3.1. показана схема диференціальної термопарі для реєстрації температури зразка і диференціальної температури між зразком і еталом. Запис температур здійснюється за допомогою двох абсолютно однакових термопар, з'єднаних послідовно між собою однаковими дротами.

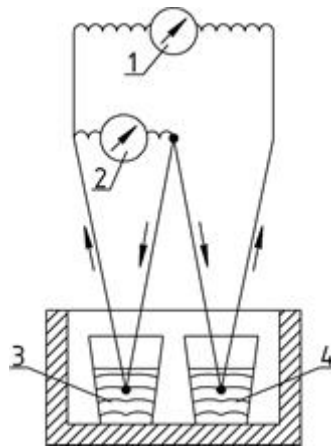


Рисунок.3.1 – Схема диференціальної термопари [19] : 1 - вимірювальний прилад диференціальної термопари; 2 - вимірювальний прилад простої термопари (стрілками показано напрямки термоелектричних струмів); 3 - досліджувана речовина; 4 - еталон.

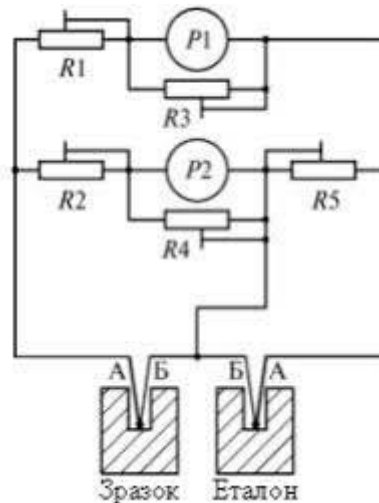


Рисунок 3.2 – Схема диференціальної термопари [19]

При однаковій температурі гарячих спаїв диференціальної термопари, струми що виникають в ній, будуть спрямовані назустріч один одному і при їх рівності, компенсуватися. В цьому випадку на вимірювальному приладі диференціальної термопари не буде ніякого відхилення.

Диференціальна запис на термограммі вийде у вигляді прямої лінії, паралельної осі часу (нульова або базова лінія). При прояві теплового ефекту в речовині виникне різниця температур між досліджуваною речовиною і еталоном.

Диференціальну запис комбінують з простим записом, отримуючи, таким чином, одночасно дві залежності: просту - для визначення температур ефектів і диференціальну - для збільшення чутливості установки .

На рисунку 3.2 приведена принципова електрична схема пірометра Курнакова. Вимірювальним приладом P1 фіксуються показання, пропорційні різниці температур досліджуваного зразка і еталону, а приладом P2 вимірюється температура зразка. Резисторами R1 і R2 регулюється чутливість вимірювальних приладів, а резисторами R3 і R4 їх інерційність. Шунтування резисторами R2 і R4 однієї з гілок диференціальної термопари може привести до значного відхилення різниці температур зразка і еталона, тому якщо опір невеликий (R_{P2} - внутрішній опір вимірювального приладу P2), то паралельно до другої гілки диференціальної термопари необхідно включити резистор $R_5=R$ для відновлення рівноплечних термопар і збереження малої різниці температур зразка і еталона .

Метод диференціального термічного аналізу не може бути використаний для дистанційного ідентифікації речовин, так як він вимагає прямого впливу змінення температури на речовину і еталон. Одним з варіантів модифікації цього методу для дистанційних вимірювань є не вимір температур, а вимір флуктуацій диференціальної температури проміжного середовища, що знаходиться при постійній (кімнатної) температурі, в яку поміщають зразок досліджуваної речовини в діелектричній тарі. Еталоном служить проміжне середовище без зразка досліджуваного об'єкта. Асиметрія флуктуацій диференціальної температури визначається властивостями досліджуваного зразка. Крім того для збільшення цієї асиметрії може бути використано широкопasmове шумове випромінювання міліметрового діапазону довжин хвиль [20].

У пробірки діаметром $\varnothing = 16$ мм, що заповнені дистильованою водою, помістили пробірки $\varnothing = 7.5$ мм, в одній з яких знаходилося досліджувана речовина, а інша - порожня і є еталоном.

У проміжне середовище, якою є дистильована вода, містяться спаї термопар. Мікроспаї міді - константанових термопар, що створювалися лазерною пайкою і мають площу $S \approx 0,015 \text{ мм}^2$. Флуктуації диференціальної температури вимірювалися спеціально розробленим апаратним комплексом, що дозволяє забезпечити точність вимірювань 0.03°C [21]. З огляду на швидкість дії 12 - розрядного АЦП, а також розмір вибірки в кілька тисяч даних, задану абсолютну похибку вимірювань система забезпечує зняття інформації з періодичністю 1-2 секунди. При цьому вимірювальний комплекс дозволяє за рахунок статистичної обробки результатів вимірювань виключити випадкові складові похибки, в тому числі вибором тривалості, виходячи із заданої похибки в залежності від рівня зовнішніх перешкод. Програмне забезпечення комплексу дозволяє виконувати, в тому числі, такі функції:

1. введення диференціальної температури і її відображення в реальному масштабі часу в числовий і графічний формі;
2. нанесення нотаток і коментарів під час експерименту;
3. заощадження записів диференціальної температури на жорсткому диску;
4. завантаження і відображення раніше заощаджених записів.

Для збільшення асиметрії флуктуацій диференціальної температури (контрастності) в вимірювальному комплексі використовується широкосмуговий шумовий сигнал, що генерується генератором шуму «Ораторія- IV », з технічними характеристиками:

- робоча смуга частот -56 ... 68 ГГц;
- спектральна щільність потужності шуму - 10-18 Вт / Гц;
- нерівномірність спектральної щільності потужності шуму - $\pm 1,5 \text{ дБ}$;
- інтегральна потужність - 10-10 Вт / см².

Блок - схема вимірювального комплексу наведена на рисунку 3.3.

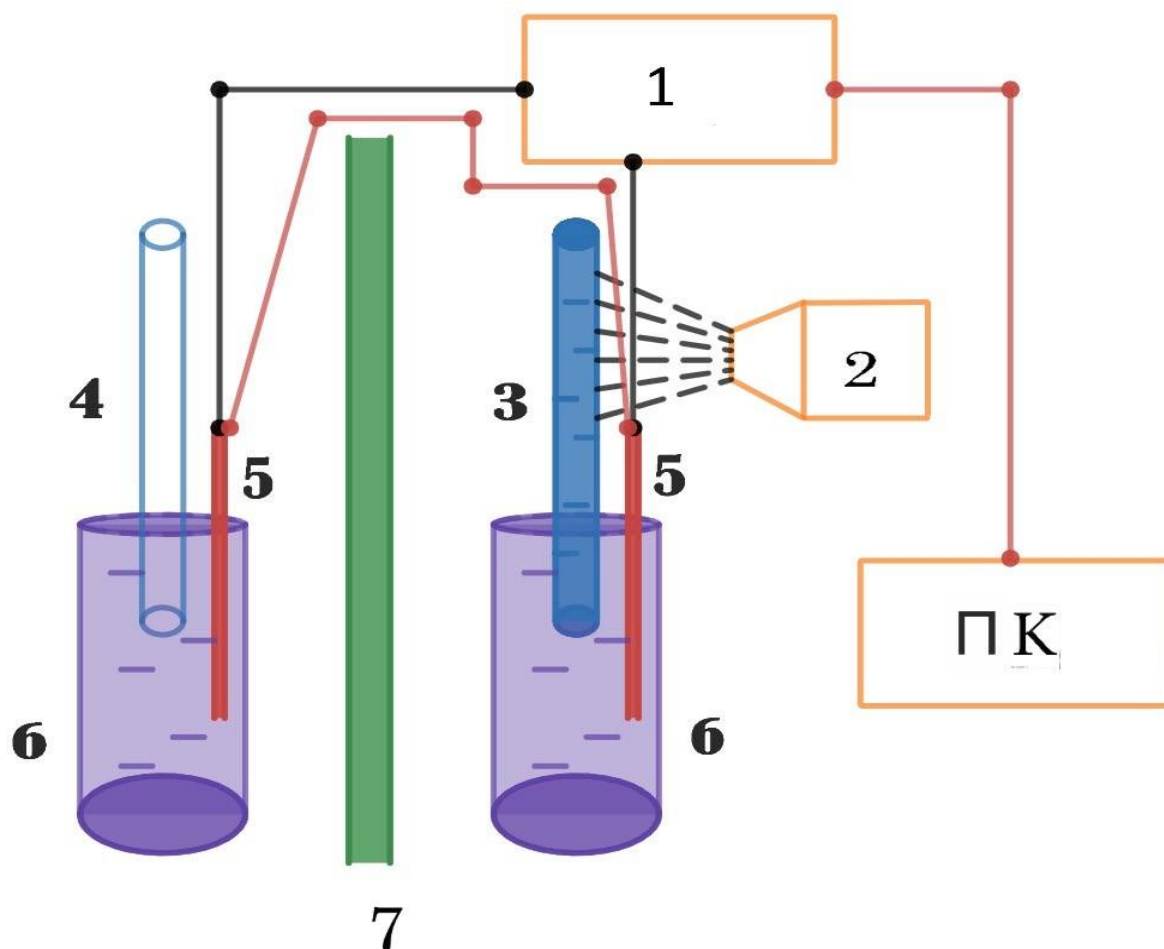


Рисунок 3.3 – Блок - схема вимірювального комплексу. ПК - персональний комп'ютер; 1 - вимірювальний прилад диференціальної і простої термопар; 2 - генератор шуму; 3 - пробірка з досліджуваним речовиною; 4 - пробірка з еталоном; 5 - термопари; 6 - пробірки з дистильованою водою; 7 - перегородка.

Флуктуації диференціальної температури вимірювалася протягом 20 хвилин без впливу на досліджуваний зразок зовнішнього шумового випромінювання, 20 хвилин при впливі зовнішнього шумового випромінювання. Отримані значення флуктуацій диференціальних температур складно ідентифікувати через малі відмінності, тому визначалися значення дисперсії, автокореляції і коефіцієнти перетворень Фур'є для кожного з цих значень.

3.3 Верифікація методики

Для експериментального підтвердження правильності запропонованої методики дистанційній ідентифікації неупорядкованих систем, що знаходяться в діелектричній тарі, було проведено порівняння результатів досліджень, отриманих даною методикою з результатами, отриманими іншими методами відомими з літератури, для достатньо добре вивченої системи - розчинів дистильованої води і етилового спирту.

У чистій воді водневі зв'язки сильні і молекули утворюють безперервну, постійно оновлювану тривимірну мережу. При додаванні етанолу його молекули впроваджуються в водний каркас, розриваючи водневі зв'язки між молекулами води. Однак при подальшому збільшенні концентрації спирту водневі зв'язки знову починають посилюватися. Максимальну величину, більшу, ніж у чистої води, водневі зв'язки мають при концентрації спирту за масою 15 ... 20% або 20 ... 25% за об'ємом. При подальшому збільшенні концентрації етанолу водневі зв'язки стають все слабкішими і слабкішими. У водно-спиртовому розчині в залежності від концентрації спирту є молекули води зі зв'язками, схожими на зв'язки в чистій воді; молекули «чистого етанолу»; і два типи гідратів. Перший тип гідратів містить одну молекулу етанолу і п'ять молекул води, які утворюють клатрат, що має водневі зв'язки сильніші, ніж у чистої води. Другий тип гідратів із співвідношенням молекул води і спирту 1:1 має ослаблені водневі зв'язки. Стандартна методика експериментального визначення величини водневих зв'язків від концентрації спирту складається з визначення відношення інтенсивностей в спектрі комбінаційного розсіювання спиртового розчину першого головного максимуму I_{3200} (3200 см^{-1}), який відображає кількість ОН-груп, що мають сильний водневий зв'язок зі своїми сусідами, до другого головного максимуму I_{3420} (3420 см^{-1}), який відображає кількість молекул зі слабкими водневими зв'язками. Відношення інтенсивностей показує, наскільки сильні в розчині водневі зв'язки в залежності від концентрації спирту (рисунк 3.4).

На рисунку 3.5 приведена експериментальна залежність величин максимумів амплітуд водних розчинів спирту від його концентрації, отриманих запропонованим методом дослідження.

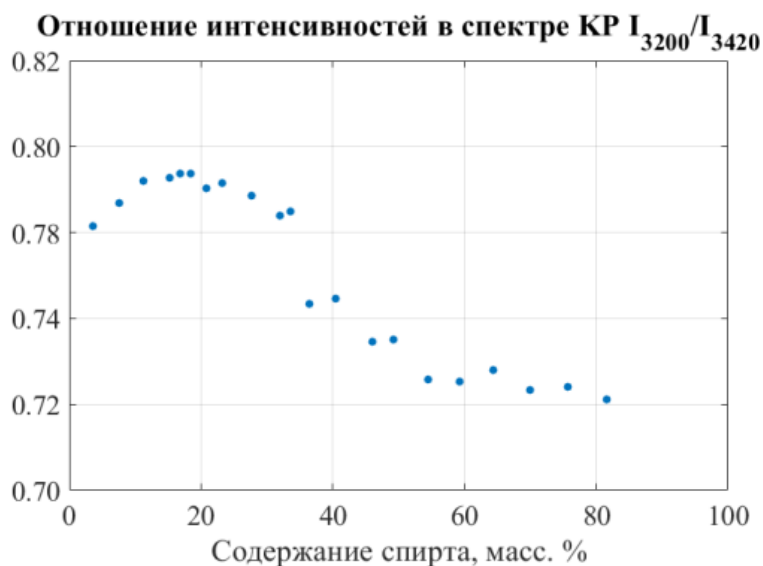


Рисунок 3.4 – Відношення інтенсивностей I_{3200} / I_{3420} в спектрі комбінаційного розсіювання

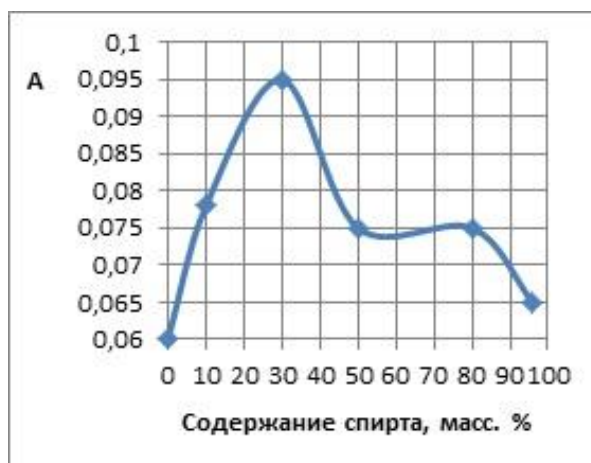


Рисунок 3.5 – Залежність величин амплітуд перших гармонік коефіцієнтів Фур'є від вмісту спирту у водно-спиртовому розчині по масі

Методика, заснована на вимірі і аналізі флуктуацій диференціальної температури, при всіх концентраціях спирту дозволяє отримати результати, відповідні результатам, отриманих іншими методами і описані в літературі.

Таким чином, експериментальні результати, отримані запропонованими радіотехнічними методами, відповідають один одному і результатам, отриманих іншими авторами і іншими методами, що дозволяє сподіватися на їх практичне застосування при вивченні конденсованих систем.

3.4 Алгоритм розрахунку

Алгоритм вимірювань і обробки результатів флуктуацій диференційної температури розроблений і написаний нижче, включає розрахунки дисперсії шумів диференційної температури в проміжку часу періоду дискретизації 12 секунд і спектральну щільність потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури (150 - точкове Фур'є-перетворення автокореляційної функції дисперсії флуктуацій диференційної температури).

t, min	$\Delta t, ^\circ\text{C}$		
0.017	0,368	}	$\Delta t_{\text{max}}, ^\circ\text{C} = 0,385$
0.033	0,375		
0.050	0,378		
0.067	0,377		
0.083	0,369		
0.100	0,377		
0.117	0,382		
0.133	0,371		
0.150	0,365		
0.167	0,385		
0.183	0,38	}	$\Delta t_{\text{min}}, ^\circ\text{C} = 0,362$
0.200	0,362		
0.217	0,376		
0.233	0,377		
0.250	0,358		
0.267	0,395		
0.283	0,389		
0.300	0,363		
0.317	0,368		
0.333	0,385		
0.350	0,359	}	$\Delta t_{\text{max}}, ^\circ\text{C} = 0,395$
0.367	0,382		
0.383	0,367		
0.400	0,393		
0.417	0,357		
0.433	0,364		
0.450	0,36		
0.467	0,385		
0.483	0,378		
0.500	0,379		
0.517	0,364	}	$\Delta t_{\text{min}}, ^\circ\text{C} = 0,357$
0.533	0,395		
0.550	0,373		
0.567	0,387		
0.583	0,372		
0.600	0,379		
0.617	0,371		

$$D = 0,023 ^\circ\text{C}^2$$

$$D = 0,037 ^\circ\text{C}^2$$

$$D = 0,038 ^\circ\text{C}^2$$

Рисунок 3.6 – Результати розрахунку дисперсії D , $^{\circ}\text{C}^2$ флуктуацій диференційної температури досліджень дистильованої води з кроком дискретизації $0,2 \text{ хв} = 12 \text{ сек}$.

t , min-момент часу обчислення диференційної температури;

Δt , $^{\circ}\text{C}$ - значення диференційної температури;

Δt_{max} , $^{\circ}\text{C}$ - максимальне значення диференційної температури на проміжку часу періоду дискретизації;

Δt_{min} , $^{\circ}\text{C}$ - мінімальне значення диференційної температури на проміжку часу періоду дискретизації

Вибір частоти дискретизації визначався експериментально з урахуванням періоду дискретизації апаратного комплексу (1-3 с). При зменшенні частоти дискретизації спектр розширюється, що призводить до зміни масштабу спектра і втрати потужності. Збільшення частоти дискретизації до $f_d = 0,16 \text{ Гц}$ призводить до незначного збільшення точності спектра, та й до надлишкових значень спектра, які, в подальшому, використовуються для побудови еталонних кривих.

Таким чином, вибір частоти дискретизації $f_d = 0,083 \text{ Гц}$, є оптимальним, зберігаючи властивості спектра і достатнім для подальших розрахунків статистичних даних.

При зменшенні тривалості проведення експериментів, вибірки значень статистичних параметрів зменшуються і стають нерепрезентативними. Зменшення кількості значень дисперсії призводить до зменшення кількості значень автокореляційної функції диференційної температури і відповідно, до зменшення максимумів спектральної щільності потужності, які використовуються при побудові залежності максимумів частот спектральної щільності потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури від концентрації розчинів.

Якщо $R \rightarrow 0$ $\tau \rightarrow \infty$, то це є свідченням хаотичної поведінки (відсутня кореляція), отже, збільшення значень коефіцієнтів кореляції при збільшенні відносного часу зсуву (як це помітно в результатах розрахунків автокореляційної функції дисперсії флуктуацій диференційної температури, отримані для водних розчинів) свідчить про те, що сигнал не хаотичний.

Експериментально показано, що спектр однотипних розчинів має повторюванні характерні максимуми на осі частот, це властивість використовувалася при побудові еталонних кривих, описаних в алгоритмі наведеному нижче.

З огляду на зв'язок флуктуацій енергії і, відповідно, температури в малому об'ємі рідини з фізико-хімічним складом цієї рідини, розроблений алгоритм вимірювань і обробки результатів флуктуацій диференційної температури:

1. Вимірювання флуктуацій диференційної температури досліджуваних речовин з відомими фізичними показниками і невідомої досліджуваної речовини;
2. Розрахунок дисперсії флуктуації диференційної температури досліджуваних речовин з відомими фізичними показниками і невідомої досліджуваної речовини;
3. Побудова автокореляційної функції дисперсії флуктуацій диференційної температури досліджуваних речовин з відомими фізичними показниками і невідомої досліджуваної речовини;
4. Побудова спектральної щільності потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури досліджуваних речовин з відомими фізичними показниками і невідомої досліджуваної речовини;
5. Побудова еталонних залежностей максимумів частот спектральної щільності потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури від концентрації досліджуваних речовин з відомими фізичними показниками (концентрації);

6. Визначення концентрації невідомої досліджуваної речовини, шляхом співставлення значень частот максимумів спектральної щільності потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури з еталонними кривими.

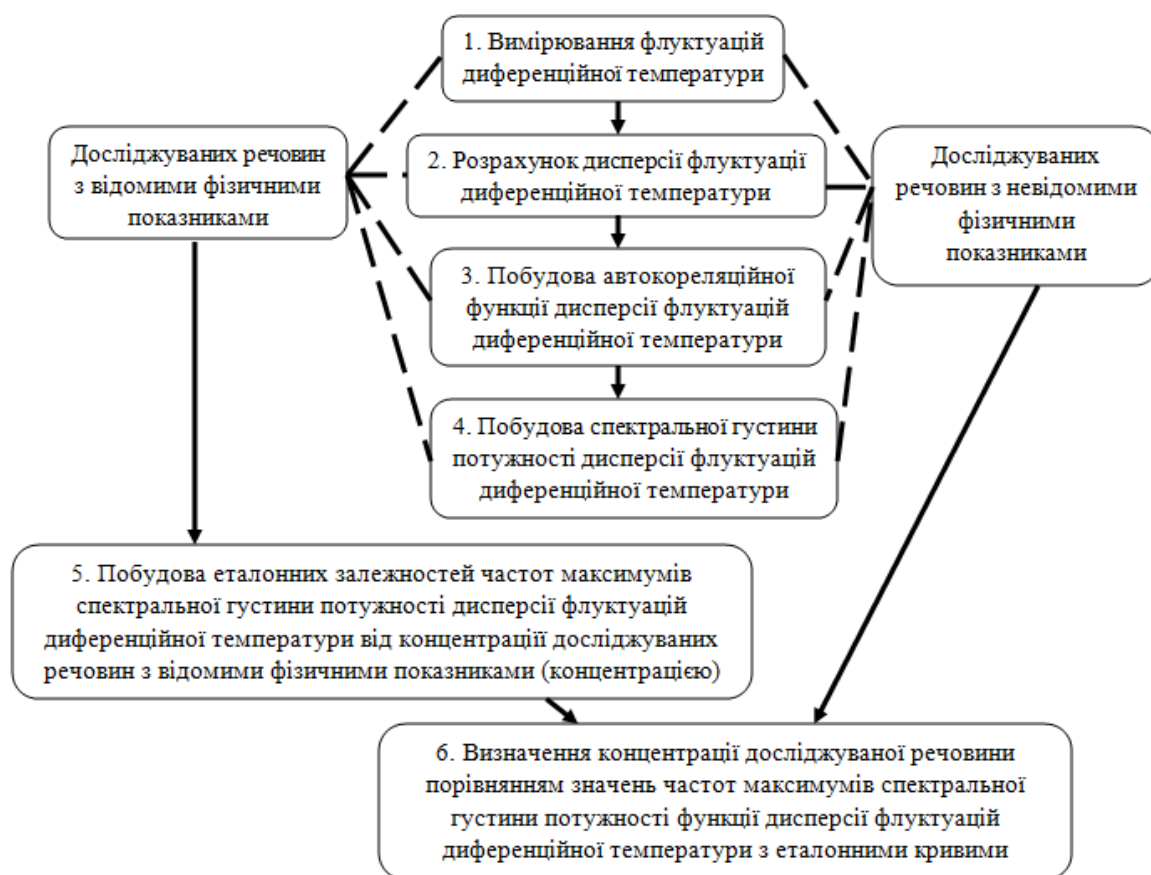


Рисунок 3.7 – Алгоритм вимірювань і обробки результатів флуктуацій диференційної температури

3.5 Результати досліджень

У якості об'єктів досліджень використовувались розчини сольової кам'яної повареної (хлорид натрію NaCl) та цукру (хімічне речовина сахарози $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$).

Обидві речовини добре розчиняються у воді, а саме в 100г води - 203,9г цукру і 35,9г солі (насичені розчини). Однак розчин солі це електроліт, тобто відбувається дисоціація солі на іони в розчині води, а розчин цукру - неелектроліт, тобто не провідник струму так як не утворюються іони.

Зазвичай речовини, що добре розчиняються у воді, утворюють насичені розчини при коефіцієнті розчинності 203,9 г сахарози на 100 г води та 35,9 г харчової солі на 100 г води при температурі 20 ° С. Однак розчин солі це електроліт, тобто відбувається дисоціація солі на іони в розчині води, а розчин цукру - неелектроліт, тобто не провідник струму так як не утворюються іони.

Для приготування суміші розчинів, використовувались розчини, масові долі яких $C_a = (m_a / m) 100\%$, де C_a – масова частка речовини «а»; m_a – маса речовин «а»; m - суммарна маса речовини. Відповідно до цього досліджувались такі розчини :

1. 4,76% розчин цукру та 6,54% розчин солі;
2. 9,52% розчин цукру і 13,08% розчин солі;
3. 19,04% розчин цукру і 26,16% розчин цукру;
4. 19,04% розчин цукру і 13,08% розчин цукру.

Повний об'єм V суміші розчинів складає 8 компонентів відповідних концентрацій, тобто $V = nA + (8-n)B$, де A - один об'єм розчину цукру, що відповідає концентрації; B - один об'єм солі що відповідає концентрації; n - кількість об'ємів розчину цукру.

В ході виконання роботи було побудовано більше 150 графіків необхідних для створення «бібліотеки» для подальшої дистанційної ідентифікації речовини. Приклади графіків досліджень наведену нижче.

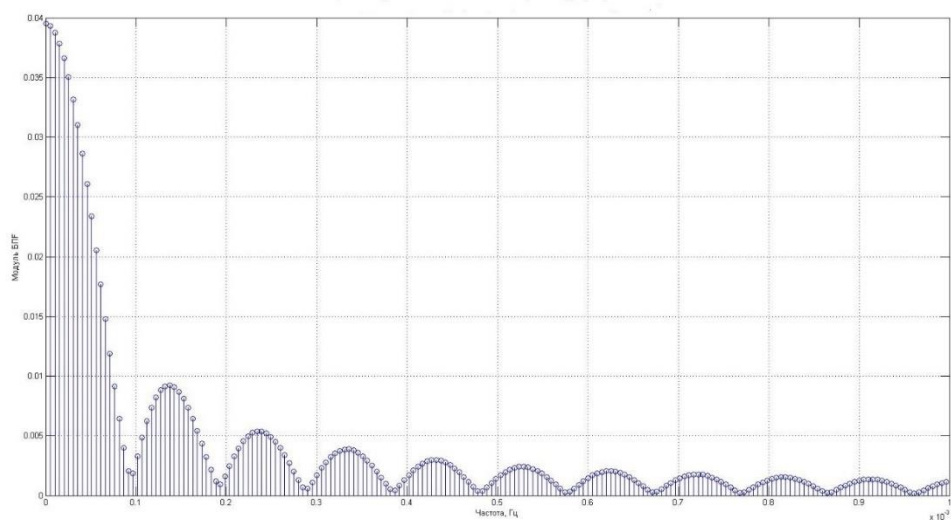


Рисунок 3.8 – Амплітудний спектр для розчину 6,75% цукру та 55% солі без опромінення

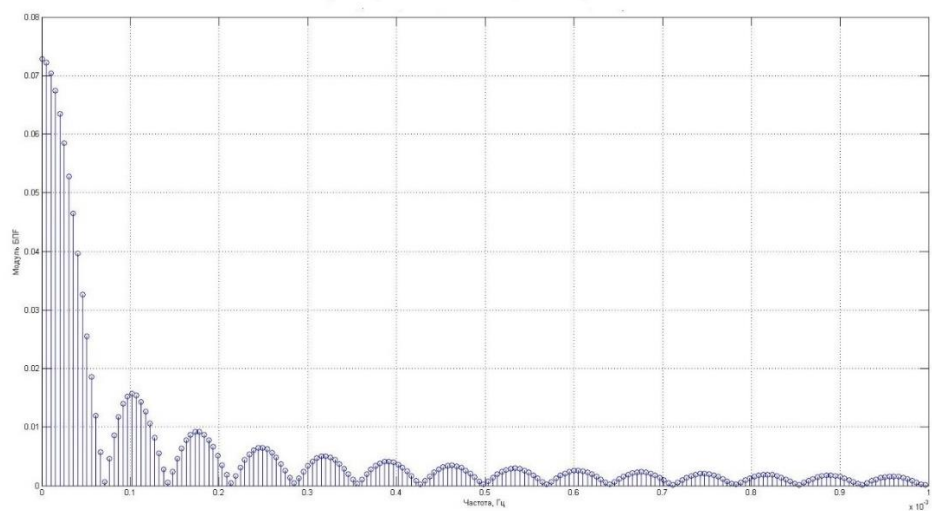


Рисунок 3.9 – Амплітудний спектр для розчину 6,75% цукру та 55% солі з опроміненням

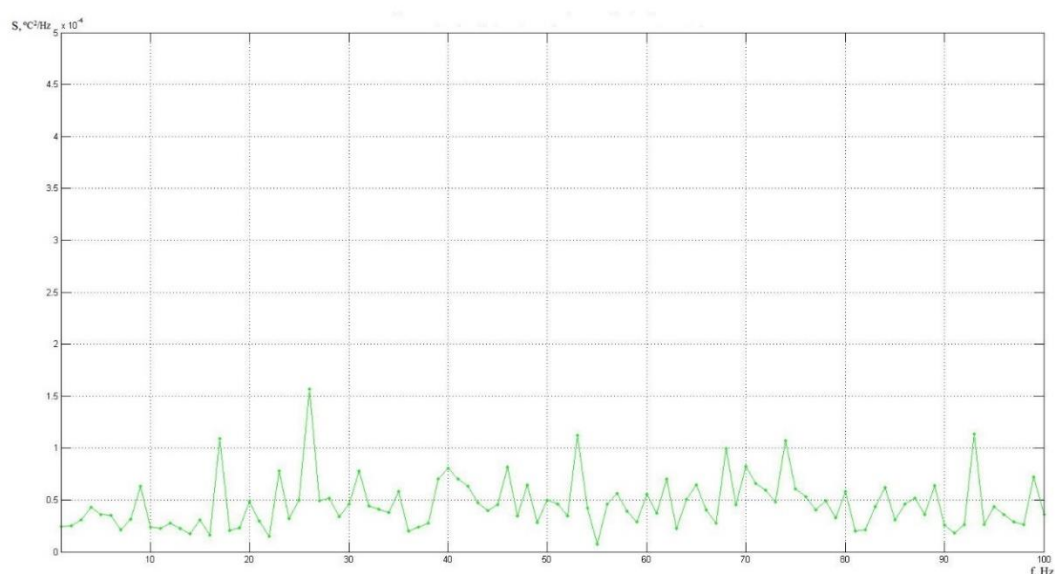


Рисунок 3.10 – Спектральна щільність потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури 6,75% цукру та 55% солі без опромінення

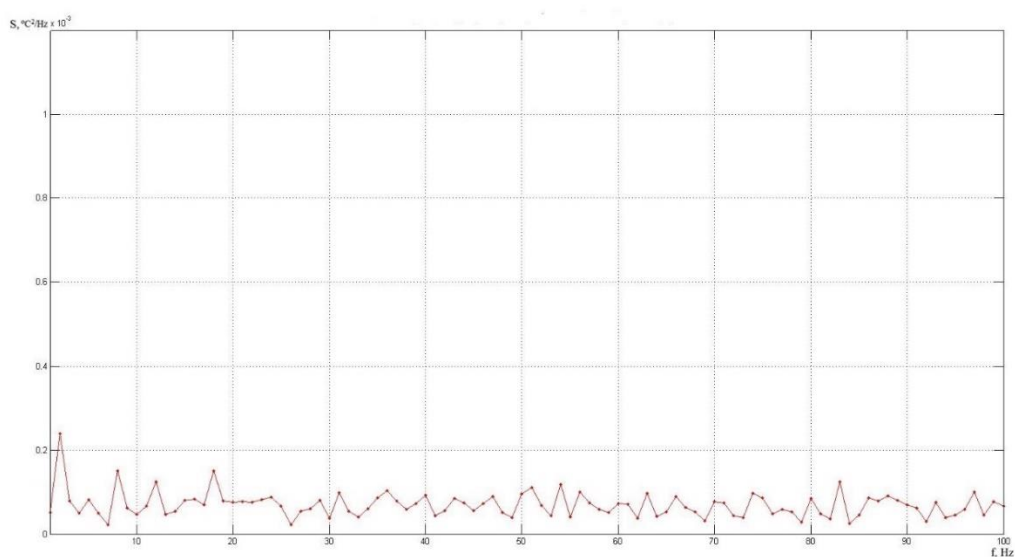


Рисунок 3.11 – Спектральна щільність потужності дисперсії флуктуацій диференційної температури 6,75% цукру та 55% солі з опроміненням

Порівняння значень дисперсій і коефіцієнтів перетворень Фур'є дозволяє візуально розрізняти як кожне з сипучих речовин, так і суміші таких речовин.

Ідентифікація сипучих речовин здійснюється порівнянням отриманих даних досліджуваної речовини з бібліотекою даних для відомих речовин («еталонів»), отриманих на тій же установці при таких же умовах.

Також в ході дослідження були побудовані залежності величин амплітуд перших гармонік коефіцієнтів Фур'є від концентрації графіки яких прикріплені нижче.

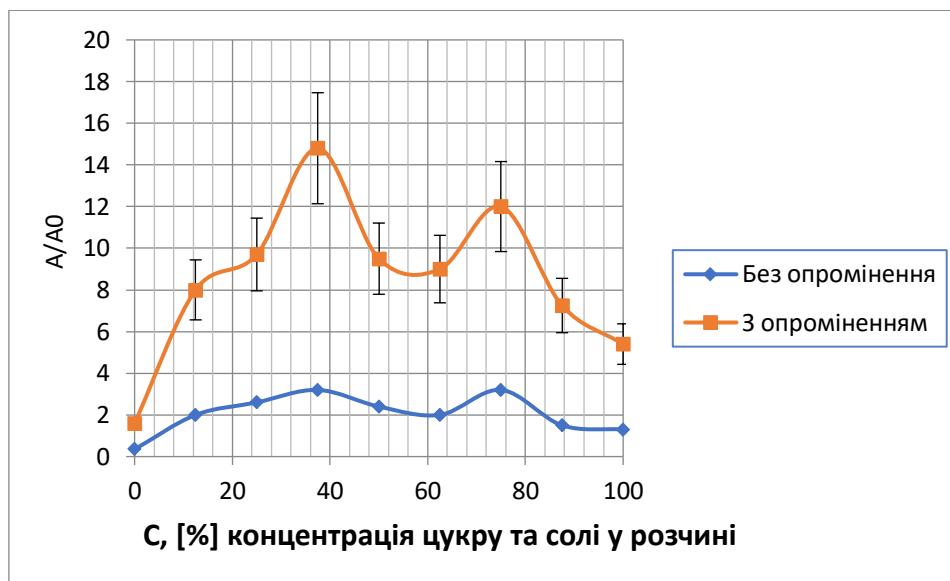


Рисунок 3.12 – Залежність величин амплітуд перших гармонік коефіцієнтів Фур'є від концентрації у розчині 4,76% цукру та 6,54% розчин солі;

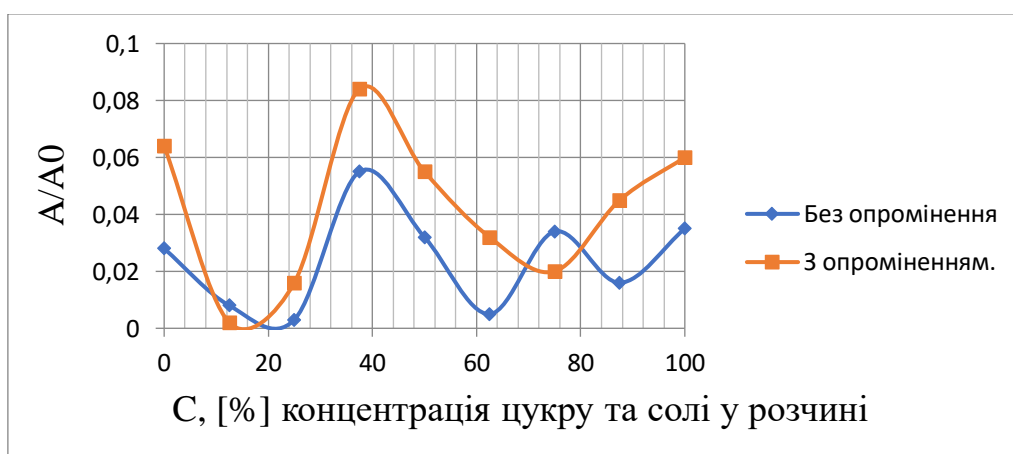


Рисунок 3.13 – Залежність величин амплітуд перших гармонік коефіцієнтів Фур'є від концентрації у розчині 9,52% цукру і 13,08% розчин солі

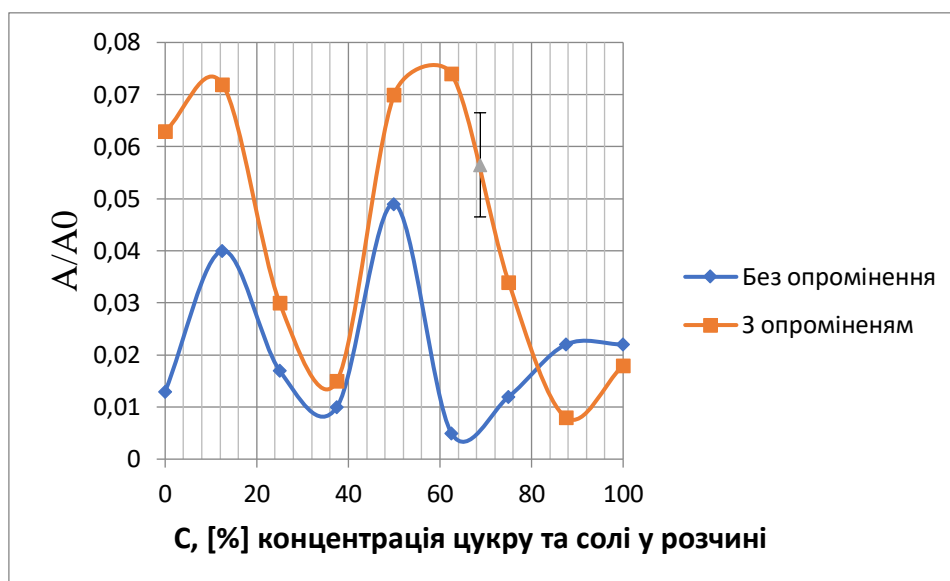


Рисунок 3.14 – Залежність величин амплітуд перших гармонік коефіцієнтів Фур'є від концентрації у розчині 19,04% цукру і 26,16% розчин цукру

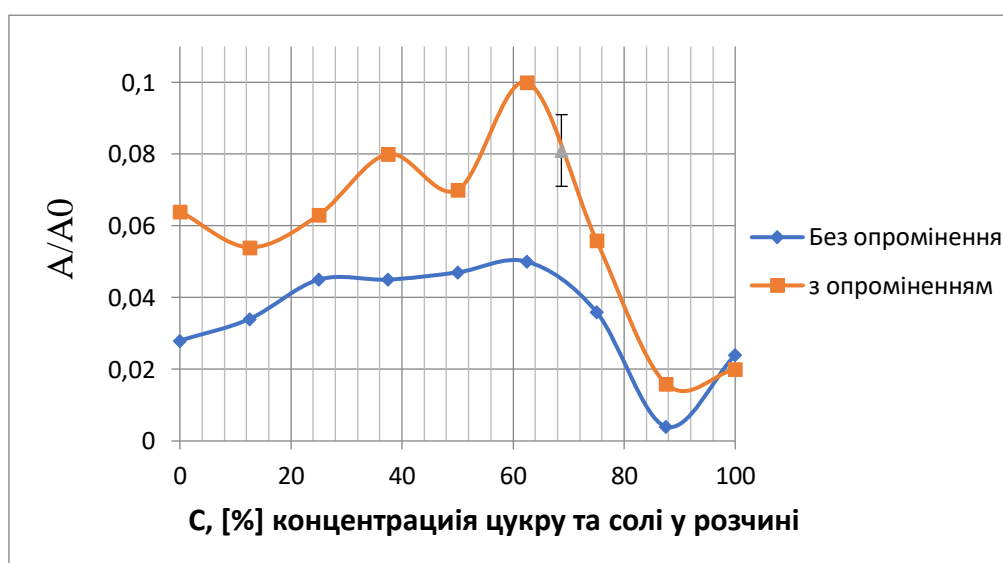


Рисунок 3.15 – Залежність величин амплітуд перших гармонік коефіцієнтів Фур'є від концентрації у розчині 19,04% цукру і 13,08% розчин цукру.

Побудовані графіки мають схожу геометричну подібність, що свідчить про правильність досліджень.

Висновки до розділу 3

В ході роботи були отримані експериментальні значення, що визначаються флуктуаціями проміжного середовища, куди поміщаються досліджувані речовини в діелектричній тарі. Флуктуації залежать, в тому числі, і від характерних теплових випромінювань, властивих конкретній речовині. Тому на флуктуації проміжного середовища повинні впливати (через теплове випромінювання) гранулометричний склад речовини, відстані між частинками, щільність і інші властивості дисперсного середовища, а крім того і його електрофізичні властивості. У випадку, коли досліджувані речовини значно різняться за своїми параметрами, то їх можна ідентифікувати без застосування підсвічування. Але якщо параметри мало відрізняються один від одного, то необхідно збільшити величини флуктуацій проміжного середовища. З огляду на це, для збільшення флуктуацій (контрастності) використовується зовнішнє шумове випромінювання (підсвічування), яке взаємодіє з досліджуваною речовиною.

Якісний збіг наведених залежностей дозволяє вважати, що запропонований метод дистанційної ідентифікації рідин в замкнутих обсягах досить простий і надійний. При цьому треба підкреслити, що точність отримання результатів залежить від ретельності приготування досліджуваних зразків розчинів, тобто розчини повинні бути добре перемішані або відстоятися, щоб бути однорідними. Облік приготування розчинів і обробки результатів вимірювань дозволяє отримати помилку вимірів не більше 18%.

4 РОЗРОБКА СТАРТАП ПРОЕКТУ

В межах цього підпункту буде проаналізовано і подано у вигляді таблиць зміст ідеї, напрямки застосування та основні вигоди стартап проекту [22,23].

Таблиця 4.1 – Опис ідеї стартап-проекту

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Розробка системи дистанційного аналізу речовини	Аналіз медичних препаратів	Контроль якості медичних препаратів
	Аналіз речовини на вибухонебезпечність	Передбачення терористичних актів

У таблиці 4.1 описано ідею стартапу «система ДТА». Така система буде мати конструкцію описаного у минулому розділі методу та буде спрямована для детекції вибухонебезпечних речовин в інфраструктурах з підвищеною безпекою(наприклад таможні або аеропорти) та для оцінки якості медичних препаратів (наприклад оригінальності або термін придатності)

В таблиці 4.2. визначено сильні та слабкі сторони проекту в значеннях від 1 до 5.

Таблиця 4.2 – Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту

№ п/п	Техніко- економічні характеристики ідеї	(потенційні) товари/концепції конкурентів			W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій метод дослідження	Delta premium	Vanta	W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
1	Ефективність роботи	5	3	3			+
2	Швидкість	2	5	5	+		
3	Ціна	5	1	1			+
4	Надійсність	5	3	3			+
5	Портативність	1	5	5	+		

Таблиця 4.3 – Технологічна здійсненність ідеї проекту

№ п/п	Ідея проекту	Технології її реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1	Створення бібліотеки матеріалів	Експериментальні дослідження	Наявна	Доступна
2	Аналіз сигналу	Побудова алгоритмів	Наявна	Доступна
3	Програмна реалізація	python	Наявна	Доступна

Таблиця 4.4 – Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1	Кількість головних гравців, од	Близько 10
2	Загальний обсяг продаж, грн/ум.од	6,12 мільярдів \$
3	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Зростає
4	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Відсутні
5	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Загальна сертифікація
6	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	49,5%

Таблиця 4.5 – Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1	Аналіз якості медичних препаратів	Заклади що продають медичні препарати	Відсутні	Точність, вартість, надійність
2	Детекція піротехнічних речовин	Таможні, транспортні інфраструктури	Відсутні	Точність, вартість, надійність

Таблиця 4.6 – Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1	Ринок збуту	Обмежена сфера застосування проекту	Пошук альтернативних сфер застосування
2	Фінанси	Втрата фінансування та низький рівень продажу	Залучення інвесторів
3	Конкуренція	Суперництво з товарами субститутами	Зниження ціни та підвищення якості продукту

Таблиця 4.7 – Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1	Попит	Вдосконалення виробництва	Постійна підтримка продукту.
2	Ціноутворення	Висока рентабельність проекту.	Монополізм на ринку
3	Науково-технічний прогрес	Адаптація продукту до нових речовин	Покращення бази даних

Таблиця 4.8 – Ступеневий аналіз конкуренції на ринку

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції: чиста	Ринок розділений між невеликими виробниками	Конкурентоспроможність визначається перевагами продукту
2. За рівнем конкурентної боротьби: міжнародна	Конкуренція не обмежена країною	Відсутній
3. За галузевою ознакою: міжгалузева	Продукт використовується в різних галузях	Відсутній
4. Конкуренція за видами товарів: товарно-родова	Системи конкурентів виконують схожі функції, але істотно відрізняються від мого проекту	Врахування недоліків та переваг продукту

Продовження таблиці 4.8

5. За характером конкурентних переваг: нецінова	Головна цінність товару це її можливості	Зниження ціни на та підвищення якості продукту, підтримка його якості
6. За інтенсивністю: марочна	Бренди існують та конкурують	Розвиток бренду, реклама

Таблиця 4.9 – Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером

Складові аналізу	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Поста-чальники	Клієнти	Товари замітники
	Компанії, що розробляють системи аналізу продукції (в тому числі детектори вибухових речовин)	Delta, vata, кербер - т	Велика кількість	Необмеже на кількість	Відсутні
Висновки	Існує ряд конкурентів, які мають схожий функціонал, але з меншою кількістю переваг	Можливість виходу на ринок присутня	Постачальники не впливають на процес виробництва	Клієнти не диктують умови роботи ринку	Обмеження відсутні

Таблиця 4.10 – Обґрунтування факторів конкурентоспроможності

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування
1	Ціна	Значно нижча ніж в існуючих аналогів
2	Надійсність	Простота механізму
3	Універсальність	Не потребує механічних змін для використання в тій чи іншій галузі

Аналіз слабких та сильних сторін проекту, та їх впливу, ілюструється у таблиці 4.11.

Таблиця 4.11 – Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів-конкурентів у порівнянні з проектом						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1	Ціна	20	+						
2	Надійсність	10		+					
3	Універсальність	10				+			

Таблиця 4.12 – SWOT- аналіз стартап-проекту

<p>Сильні сторони:</p> <p>Універсальність, простота, ціна, невелика кількість конкурентів та відсутність вітчизняних товарів субститутів</p>	<p>Слабкі сторони:</p> <p>Довіра з боку покупця, вихід на ринок</p>
<p>Можливості:</p> <p>Застосування продукту у різних сферах медичної діагностики. Можливе розширення сфери вживання у перспективах</p>	<p>Загрози:</p> <p>Вихід на ринок гіганту монополісту</p>

Таблиця 4.13 – Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1	Розробка ПЗ з використанням нейронних мереж	80%	18 місяців
2	Розширення ринку збуту	50%	Термін невідомий

Таблиця 4.14 – Вибір цільових груп потенційних споживачів

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1	Медичні установи	Висока	Високий	Низька	Низька
2	Інфраструктури з потребою підвищеного захисту	Висока	Високий	Низька	Низька

Таблиця 4.15 – Визначення базової стратегії розвитку

№ п/ п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспро- можні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку*
1	Розробка ПЗ з використанням нейронних мереж	Ринкове позиціонування	Універсальність, простота	Диференціація

Таблиця 4.16 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Чи є проект «першопрохідцем» на ринку	Чи буде компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	Чи буде компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	Стратегія конкурентної поведінки*
1	Ні, проте його застування в даному ринку є інноваційним	Так	Ні	Зайняття конкурентної ніші

Таблиця 4.17 – Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартаппроекту	Вибір асоціацій, які мають сформувані комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1	Результативність	Зайняття конкурентної ніші	Точність роботи	Продуктивність

Таблиця 4.18 – Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1	Інструмент для детекції вибухових речовин	Можливість детекції всього роду вибухових речовин	Можливість детекції рідких вибухових речовин, ціна
2	Інструмент для визначення якості медичних препаратів	Якість продукції, що випускається покупцем	Інноваційність

Таблиця 4.19 – Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові		
I. Товар за здумом	Система аналізу вибухових речовин та якості ліків		
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики	М/Нм	Вр/Тх /Тл/Е/Ор
	1. Низька ціна	М	Тх
	2. Точність	М	Вр
	Якість: стандарти та нормативи тестування		
	Пакування: відсутнє		
	Назва товару: система ДТА		
III. Товар із підкріпленням	До продажу: базова версія		
	Після продажу: технічна підтримка та модернізація		

Продовження таблиці 4.19

За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: захист інтелектуальної власності

Таблиця 4.20 – Визначення меж встановлення ціни

№ п/п	Рівень цін на товари- замінники	Рівень цін на товари- аналоги	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1	>20 тис \$	>20 тис \$	Високий	Відсутня

Таблиця 4.21 – Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1	Потреба у товарі за найвищими характеристиками	Постачання товару високої якості, технічна підтримка	Нульовий рівень	Самостійна реалізація

Таблиця 4.22. Концепція маркетингових комунікацій

№ п/п	Специфіка поведінки цільових клієнтів	Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Ключові позиції, обрані для позиціонування	Завдання рекламного повідомлення	Концепція рекламного звернення
1	Вибір продукту з огляду на ціну та якість	Реклама	Ціна, точність системи	Заохочення до покупки	Безпека понад усе

Висновки до розділу 4

В даному розділі було проведено аналіз продукту в якості стартап проекту. Продукт має право на життя та можливість комерціалізація через ряд переваг та інноваційність продукту. Цей факт підкріплює те що на ринку існує велика кількість покупців та динаміку ринку показує постійний зріст.

Було проведено аналіз ризиків та можливостей які можуть виникнути. Серед загроз слід очікувати в першу чергу конкуренцію та особливості ринку. Проте разом з цим конкурентоспроможність системи ДТА більш ніж висока, адже із всієї варіації вибухових речовин доступні детектори вибухових речовин можуть розрізнити не більше сотні хімічних сполук, серед яких лише 2 із них у рідкому стані. Також слід враховувати що продукт має значно нижчу вартість ніж у найближчих конкурентів. Більше того неінвазивних систем для аналізу якості ліків на сьогодні не існує взагалі.

З огляду на вищесказане та проведений аналіз можна чітко сказати, що подальша імплементація ринку є доцільною.

ВИСНОВКИ

В ході виконанні дипломної роботи були розглянуті загальні характеристики конденсованих тіл та зокрема їх електричні і механічні властивості. Також було розглянуто методи дослідження конденсованих тіл. Використовуючи даний матеріал було зроблено висновок що більшість актуальних на сьогодні методик дослідження є вузьконаправленими і зазвичай потребують двох або більше методів аналізу речовини. Більше того лише дуже мала кількість з них мають дистанційний характер.

Одним із нових методів дослідження може стати запропонований в роботі метод дистанційного дослідження речовини на основі диференціального термічного аналізу. Методика дослідження ґрунтується на флуктуаційно-дисопативній теоремі та випромінення абсолютно чорного тіла.

В ході роботи було проведено дослідження суміші цукру то харчової солі. Було побудовано більше 150 графіків цих сумішей, а також проведено верифікацію методу та аналіз сигналів, які свідчать про вірність роботи.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Careers in Condensed Matter Physics. Режим доступу до ресурсу:
https://web.archive.org/web/20090327141400/http://www.physicstoday.org/jobs/seek/condensed_matter.html

2. History of Condensed Matter Physics
 Режим доступу до ресурсу: <https://www.aps.org/units/dcmp/history.cfm>

3. Fifty Years of Condensed Matter Physics
 Режим доступу до ресурсу:
<https://journals.aps.org/prl/edannounce/PhysRevLett.101.250001>

4. Герштейн С. С. [Корпускулярно-волновой дуализм](#) // [Физическая энциклопедия](#) : [в 5 т.] / Гл. ред. [А. М. Прохоров](#). — М.: Советская энциклопедия, 1990.

5. Эрдеи-Груз Т. Основы строения материи / Пер. с нем. под ред. Г.Б. Ждано-ва. — М.: Мир, 1976

6. Класифікація конденсованих середовищ
 Режим доступу до ресурсу: <https://moyaosvita.com.ua/fizuka/klasifikaciya-kondensovanix-seredovishh/>

7. Солимар Л., Уолш Д. Лекции по электрическим свойствам материалов / Пер. с англ. под ред. С.И. Баскакова. — М.: Мир, 1991. — 502 с.

8. Електропровідність. Режим доступу до ресурсу:
[http://vseslova.com.ua/word/Електропровідність_\(фізич.\)-125239u](http://vseslova.com.ua/word/Електропровідність_(фізич.)-125239u)

9. Электричні властивості. Режим доступу до ресурсу: <https://helpiks.org/3-96870.html>

10. Ландсберг Г.С. Оптика. 5-е изд. М., 1976. 926 с.

11. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / пер. с англ. — М.: 1970.

12. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия—.

13. Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина ЭЛЕКТРОХИМИЯ
14. Методы измерения в электрохимии, т.1 и 2 / Под ред. Э. Егера и А. Залкинда. М.: Мир, 1977
15. Анализ фармацевтических препаратов и лекарственных форм / Н. П. Максютин, Ф. Е. Каган, Ф. А. Митченко и др.— К.: Здоров'я, 1976..
16. Фиалков Ю. Я. Физико-химический анализ жидких систем и растворов.— К.: Наукова думка, 1992.— 245 с.
17. А.И. Волокитин РАДИАЦИОННАЯ ПЕРЕДАЧА ТЕПЛА И "ВАКУУМНОЕ" ТРЕНИЕ МЕЖДУ НАНОСТРУКТУРАМИ. 2
18. Журавлев Л.Г., Филатов В.И. Физические методы исследования металлов и сплавов. Уч.пособие – Челябинск: Изд. – во ЮУрГУ. 2004. –157с.
19. Павлова С.-С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии) – М.: Химия, 1983.–122с.
20. Павлюченко А.В., Лошицкий П.П., Шеленговский А.И, Бабенко В.В. Дистанционная идентификация жидкостей в закрытых диэлектрических емкостях в миллиметровых диапазонах длин волн. I. Принципиальная возможность / Известия ВУЗов Радиоэлектроника 2017. –т.60, №10 (664). стр.547 –558.
21. Лошицкий П.П., Минзак Д.Ю. Исследование неинвазивных методов диагностики и терапии/Медична інформатика та інженерія.–2012.№2стр.53– 59.
22. <https://oiep.kpi.ua/downloads/diplom/startup.docx>
23. Розроблення стартап-проекту [Електронний ресурс] : Методичні рекомендації до виконання розділу магістерських дисертацій для студентів інженерних спеціальностей / За заг. ред. О.А. Гавриша. – Київ : НТУУ «КПІ», 2016. – 28 с.

ДОДАТОК А

```
load Raztvor_sugar_5ml_soli_3ml_difconc_without_irradiation.txt;  
H=Raztvor_sugar_5ml_soli_3ml_difconc_without_irradiation;  
h1=H(1:7);  
h2=H(8:15);  
h3=H(16:23);  
h4=H(24:31);  
h5=H(32:38);  
h6=H(39:44);  
h7=H(45:52);  
h8=H(53:60);  
h9=H(61:68);  
h10=H(69:76);  
h11=H(77:84);  
h12=H(85:92);  
h13=H(93:99);  
h14=H(100:107);  
h15=H(108:115);  
h16=H(116:123);  
h17=H(124:131);  
h18=H(132:139);  
h19=H(140:147);  
h20=H(148:155);  
h21=H(156:162);  
h22=H(163:169);  
h23=H(170:177);  
h24=H(178:185);  
h25=H(186:193);
```

h26=H(194:200);
h27=H(201:208);
h28=H(209:215);
h29=H(216:223);
h30=H(224:231);
h31=H(232:239);
h32=H(240:247);
h33=H(248:255);
h34=H(256:263);
h35=H(264:270);
h36=H(271:277);
h37=H(278:285);
h38=H(286:293);
h39=H(294:301);
h40=H(302:309);
h41=H(310:317);
h42=H(318:325);
h43=H(326:331);
h44=H(332:339);
h45=H(340:347);
h46=H(348:355);
h47=H(356:363);
h48=H(364:371);
h49=H(372:379);
h50=H(380:386);
h51=H(387:393);
h52=H(394:401);
h53=H(402:409);
h54=H(410:416);
h55=H(417:423);

h56=H(424:431);
h57=H(432:439);
h58=H(440:447);
h59=H(448:455);
h60=H(456:461);
h61=H(462:469);
h62=H(470:477);
h63=H(478:485);
h64=H(486:492);
h65=H(493:500);
h66=H(501:508);
h67=H(509:516);
h68=H(517:524);
h69=H(525:531);
h70=H(532:539);
h71=H(540:547);
h72=H(548:555);
h73=H(556:563);
h74=H(564:571);
h75=H(572:579);
h76=H(580:587);
h77=H(588:595);
h78=H(596:603);
h79=H(604:611);
h80=H(612:619);
h81=H(620:627);
h82=H(628:635);
h83=H(636:642);
h84=H(643:650);
h85=H(651:658);

```
h86=H(659:666);  
h87=H(667:674);  
h88=H(675:681);  
h89=H(682:688);  
h90=H(689:695);  
h91=H(696:703);  
h92=H(704:711);  
h93=H(712:719);  
h94=H(720:727);  
h95=H(728:735);  
h96=H(736:743);  
h97=H(744:749);  
h98=H(750:757);  
h99=H(758:765);  
h100=H(766:773);
```

```
J1=nanvar(h1)  
J2=nanvar(h2)  
J3=nanvar(h3)  
J4=nanvar(h4)  
J5=nanvar(h5)  
J6=nanvar(h6)  
J7=nanvar(h7)  
J8=nanvar(h8)  
J9=nanvar(h9)  
J10=nanvar(h10)  
J11=nanvar(h11)  
J12=nanvar(h12)  
J13=nanvar(h13)
```

J14=nanvar(h14)
J15=nanvar(h15)
J16=nanvar(h16)
J17=nanvar(h17)
J18=nanvar(h18)
J19=nanvar(h19)
J20=nanvar(h20)
J21=nanvar(h21)
J22=nanvar(h22)
J23=nanvar(h23)
J24=nanvar(h24)
J25=nanvar(h25)
J26=nanvar(h26)
J27=nanvar(h27)
J28=nanvar(h28)
J29=nanvar(h29)
J30=nanvar(h30)
J31=nanvar(h31)
J32=nanvar(h32)
J33=nanvar(h33)
J34=nanvar(h34)
J35=nanvar(h35)
J36=nanvar(h36)
J37=nanvar(h37)
J38=nanvar(h38)
J39=nanvar(h39)
J40=nanvar(h40)
J41=nanvar(h41)
J42=nanvar(h42)
J43=nanvar(h43)

J44=nanvar(h44)
J45=nanvar(h45)
J46=nanvar(h46)
J47=nanvar(h47)
J48=nanvar(h48)
J49=nanvar(h49)
J50=nanvar(h50)
J51=nanvar(h51)
J52=nanvar(h52)
J53=nanvar(h53)
J54=nanvar(h54)
J55=nanvar(h55)
J56=nanvar(h56)
J57=nanvar(h57)
J58=nanvar(h58)
J59=nanvar(h59)
J60=nanvar(h60)
J61=nanvar(h61)
J62=nanvar(h62)
J63=nanvar(h63)
J64=nanvar(h64)
J65=nanvar(h65)
J66=nanvar(h66)
J67=nanvar(h67)
J68=nanvar(h68)
J69=nanvar(h69)
J70=nanvar(h70)
J71=nanvar(h71)
J72=nanvar(h72)
J73=nanvar(h73)

J74=nanvar(h74)
J75=nanvar(h75)
J76=nanvar(h76)
J77=nanvar(h77)
J78=nanvar(h78)
J79=nanvar(h79)
J80=nanvar(h80)
J81=nanvar(h81)
J82=nanvar(h82)
J83=nanvar(h83)
J84=nanvar(h84)
J85=nanvar(h85)
J86=nanvar(h86)
J87=nanvar(h87)
J88=nanvar(h88)
J89=nanvar(h89)
J90=nanvar(h90)
J91=nanvar(h91)
J92=nanvar(h92)
J93=nanvar(h93)
J94=nanvar(h94)
J95=nanvar(h95)
J96=nanvar(h96)
J97=nanvar(h97)
J98=nanvar(h98)
J99=nanvar(h99)
J100=nanvar(h100)

J=[J1 J2 J3 J4 J5 J6 J7 J8 J9 J10 J11 J12 J13 J14 J15 J16 J17 J18 J19 J20 J21 J22 J23
 J24 J25 J26 J27 J28 J29 J30 J31 J32 J33 J34 J35 J36 J37 J38 J39 J40 J41 J42 J43 J44
 J45 J46 J47 J48 J49 J50 J51 J52 J53 J54 J55 J56 J57 J58 J59 J60 J61 J62 J63 J64 J65
 J66 J67 J68 J69 J70 J71 J72 J73 J74 J75 J76 J77 J78 J79 J80 J81 J82 J83 J84 J85 J86
 J87 J88 J89 J90 J91 J92 J93 J94 J95 J96 J97 J98 J99 J100]

load Raztvor_sugar_5ml_soli_3ml_difconc_with_irradiation.txt;

B=Raztvor_sugar_5ml_soli_3ml_difconc_with_irradiation;

b1=B(1:12);

b2=B(13:24);

b3=B(25:36);

b4=B(37:48);

b5=B(49:60);

b6=B(61:72);

b7=B(73:84);

b8=B(85:96);

b9=B(97:108);

b10=B(109:118);

b11=B(119:130);

b12=B(131:142);

b13=B(143:154);

b14=B(155:166);

b15=B(167:178);

b16=B(179:190);

b17=B(191:202);

b18=B(203:214);

b19=B(215:226);

b20=B(227:238);

b21=B(239:250);

b22=B(251:262);

b23=B(263:274);
b24=B(275:286);
b25=B(287:298);
b26=B(299:308);
b27=B(309:320);
b28=B(321:332);
b29=B(333:344);
b30=B(345:356);
b31=B(357:368);
b32=B(369:380);
b33=B(381:390);
b34=B(391:402);
b35=B(403:414);
b36=B(415:426);
b37=B(427:438);
b38=B(439:450);
b39=B(451:462);
b40=B(463:474);
b41=B(475:486);
b42=B(487:498);
b43=B(499:510);
b44=B(511:522);
b45=B(523:534);
b46=B(535:546);
b47=B(547:558);
b48=B(559:570);
b49=B(571:580);
b50=B(581:592);
b51=B(593:602);
b52=B(603:614);

b53=B(615:626);
b54=B(627:638);
b55=B(639:649);
b56=B(650:660);
b57=B(661:672);
b58=B(673:684);
b59=B(685:696);
b60=B(697:708);
b61=B(709:720);
b62=B(721:732);
b63=B(733:744);
b64=B(745:756);
b65=B(757:768);
b66=B(769:780);
b67=B(781:790);
b68=B(791:802);
b69=B(803:814);
b70=B(815:826);
b71=B(827:838);
b72=B(839:850);
b73=B(851:862);
b74=B(863:874);
b75=B(875:886);
b76=B(887:896);
b77=B(897:908);
b78=B(909:920);
b79=B(921:932);
b80=B(933:944);
b81=B(945:956);
b82=B(957:968);

b83=B(969:980);
b84=B(981:992);
b85=B(993:1004);
b86=B(1005:1016);
b87=B(1017:1028);
b88=B(1029:1040);
b89=B(1041:1052);
b90=B(1053:1064);
b91=B(1065:1076);
b92=B(1077:1086);
b93=B(1087:1098);
b94=B(1099:1110);
b95=B(1111:1122);
b96=B(1123:1134);
b97=B(1135:1144);
b98=B(1145:1156);
b99=B(1157:1168);
b100=B(1169:1178);

D1=nanvar(b1)
D2=nanvar(b2)
D3=nanvar(b3)
D4=nanvar(b4)
D5=nanvar(b5)
D6=nanvar(b6)
D7=nanvar(b7)
D8=nanvar(b8)
D9=nanvar(b9)
D10=nanvar(b10)
D11=nanvar(b11)

D12=nanvar(b12)
D13=nanvar(b13)
D14=nanvar(b14)
D15=nanvar(b15)
D16=nanvar(b16)
D17=nanvar(b17)
D18=nanvar(b18)
D19=nanvar(b19)
D20=nanvar(b20)
D21=nanvar(b21)
D22=nanvar(b22)
D23=nanvar(b23)
D24=nanvar(b24)
D25=nanvar(b25)
D26=nanvar(b26)
D27=nanvar(b27)
D28=nanvar(b28)
D29=nanvar(b29)
D30=nanvar(b30)
D31=nanvar(b31)
D32=nanvar(b32)
D33=nanvar(b33)
D34=nanvar(b34)
D35=nanvar(b35)
D36=nanvar(b36)
D37=nanvar(b37)
D38=nanvar(b38)
D39=nanvar(b39)
D40=nanvar(b40)
D41=nanvar(b41)

D42=nanvar(b42)
D43=nanvar(b43)
D44=nanvar(b44)
D45=nanvar(b45)
D46=nanvar(b46)
D47=nanvar(b47)
D48=nanvar(b48)
D49=nanvar(b49)
D50=nanvar(b50)
D51=nanvar(b51)
D52=nanvar(b52)
D53=nanvar(b53)
D54=nanvar(b54)
D55=nanvar(b55)
D56=nanvar(b56)
D57=nanvar(b57)
D58=nanvar(b58)
D59=nanvar(b59)
D60=nanvar(b60)
D61=nanvar(b61)
D62=nanvar(b62)
D63=nanvar(b63)
D64=nanvar(b64)
D65=nanvar(b65)
D66=nanvar(b66)
D67=nanvar(b67)
D68=nanvar(b68)
D69=nanvar(b69)
D70=nanvar(b70)
D71=nanvar(b71)

D72=nanvar(b72)
D73=nanvar(b73)
D74=nanvar(b74)
D75=nanvar(b75)
D76=nanvar(b76)
D77=nanvar(b77)
D78=nanvar(b78)
D79=nanvar(b79)
D80=nanvar(b80)
D81=nanvar(b81)
D82=nanvar(b82)
D83=nanvar(b83)
D84=nanvar(b84)
D85=nanvar(b85)
D86=nanvar(b86)
D87=nanvar(b87)
D88=nanvar(b88)
D89=nanvar(b89)
D90=nanvar(b90)
D91=nanvar(b91)
D92=nanvar(b92)
D93=nanvar(b93)
D94=nanvar(b94)
D95=nanvar(b95)
D96=nanvar(b96)
D97=nanvar(b97)
D98=nanvar(b98)
D99=nanvar(b99)
D100=nanvar(b100)

```
D=[D1 D2 D3 D4 D5 D6 D7 D8 D9 D10 D11 D12 D13 D14 D15 D16 D17 D18 D19
D20 D21 D22 D23 D24 D25 D26 D27 D28 D29 D30 D31 D32 D33 D34 D35 D36 D37
D38 D39 D40 D41 D42 D43 D44 D45 D46 D47 D48 D49 D50 D51 D52 D53 D54 D55
D56 D57 D58 D59 D60 D61 D62 D63 D64 D65 D66 D67 D68 D69 D70 D71 D72 D73
D74 D75 D76 D77 D78 D79 D80 D81 D82 D83 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91
D92 D93 D94 D95 D96 D97 D98 D99 D100];
```

```
figure (1);
```

```
plot(J,'g.-');
```

```
axis ([1 100 0 5e-4]),grid on
```

```
title('Значения дисперсии для разных концентраций сахара 5мл и соли 3мл без
облучения')
```

```
figure (2);
```

```
plot(D,'r.-');
```

```
axis ([1 100 0 9e-3]),grid on
```

```
title('Значения дисперсии для разных концентраций сахара 5мл и соли 3мл с
облучением')
```

```
figure (3);
```

```
Fs=0.0833;% Hz
```

```
Ts=1/Fs;
```

```
L=10000
```

```
NFFT = 2^nextpow2(L); % Next power of 2 from length of y
```

```
Y = fft(H,NFFT)/L;
```

```
f = Fs/2*linspace(0,1,NFFT/2+1);
```



```

% Plot single-sided amplitude spectrum.
plot(f,2*abs(Y(1:NFFT/2+1)), 'b.-')
title('Single-Sided Amplitude Spectrum of y(t)')
xlabel('Frequency (Hz)')
ylabel('|Y(f)|')
grid on;
hold all;
Z = fft(B,NFFT)/L;
f = Fs/2*linspace(0,1,NFFT/2+1);
plot(f,2*abs(Z(1:NFFT/2+1)), 'g.-')
axis ([0 0.001 0 0.2]);
%F=fft(H,2048); Pyy=F.*conj(F)/2048;
%T=2000*(0:1485)/2048;
%X=fft(H);
%plot(X);

figure (6);
Xpositive=Z([1:length(Z)/2]);
Fpositive=linspace(0,Fs/2,length(Xpositive));
stem(Fpositive,abs(Xpositive));
xlim([0 0.001]);
grid on;
title('Амплитудный спектр сигнала для разных концентраций сахара 5мл и соли
3мл с облучением');
xlabel('Частота, Гц'); ylabel('Модуль БПФ');

```